

**Einstufige Synthesen von Bromolefinen
aus Ketonen und Untersuchungen an
Vinylolithiumverbindungen**

Ulrich von Roman

Disbui. München

1988





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554823_0009

EINSTUFIGE SYNTHESEN VON BROMOLEFINEN AUS KETONEN
UND UNTERSUCHUNGEN AN VINYLITHIUMVERBINDUNGEN

Dissertation
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Ulrich Freiherr von Roman
aus Dachau

1988

1. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Knorr

2. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Binsch

Zur Beurteilung eingereicht: 12.1.1988

Tag der mündlichen Prüfung: 16.3.1988

Diese Dissertation entstand auf Vorschlag und unter Anleitung von

Herrn Prof. Dr. Rudolf Knorr

in der Zeit von Januar 1983 bis Januar 1988 am Institut für Organische Chemie der Universität München. Meinem verehrten Lehrer danke ich für die mir stets erwiesene Unterstützung, für seine Diskussionsbereitschaft und seine Anregungen bei der Durchführung und der Niederschrift der vorliegenden Arbeit.

Weiterhin gilt mein Dank allen, die auf ihre Weise zur Entstehung dieser Arbeit beigetragen haben:

- Allen voran meiner Kollegin, Laborgefährtn und Ehefrau Theresa: Sie war nicht nur immer hilfreich zur Stelle, wenn im Labor eine "dritte Hand" nötig war oder andere Schwierigkeiten zu überwinden waren, sondern sie war mir auch bei der Anfertigung der Zeichnungen und der Korrektur der Reinschrift eine unschätzbare Hilfe.
- Meinen Forschungspraktikanten Gerhard Bissinger, Gudrun Frank, Viktor Hyna, Peter Rahm, Michael Denk, Bernd Ederer und Michael Kiebler für ihre tatkräftige Mitwirkung bei der experimentellen Arbeit.
- Herrn Huber und seinen Mitarbeitern vom Physikalischen Labor für die stets rasche und zuverlässige Anfertigung von Spektren. Herr Huber hat sich darüberhinaus mit großem persönlichen Einsatz um die Instandhaltung der NMR-Spektrometer verdient gemacht.
- Herrn Kundu für die Aufnahme der ^{13}C - und Frl. Eichin für die Aufnahme der ^{31}P -NMR-Spektren.
- Herrn Schulz und Frau Schwarz vom Mikroanalytischen Labor für die exakte Ausführung der Elementaranalysen.
- Herrn Dr. Regnet für die Lithium-Bestimmungen.
- Allen Freunden und Kollegen im Fachbereich für die wissenschaftlich fruchtbare Zusammenarbeit in den gemeinsamen Jahren.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. Einführung	1
2. Synthesen von Bromolefinen	6
2.1. Literaturübersicht und Problematik	6
2.2. Synthese der Ausgangsverbindungen	10
2.3. Synthese von Bromolefinen nach literaturbekannten Verfahren	14
2.4. Synthese von Bromolefinen mit 2,2,2-Tribrombenzo-{1,3,2}- dioxaphosphol aus Ketonen in einer Stufe	17
2.4.1. Entwicklung der Synthesemethode	19
2.4.2. Produkt- und Stereoselektivität	27
2.5. Umsetzung von Ethern und Acetalen mit Tribromphosphol 15	30
2.6. Zur Struktur des 2,2,2-Tribrom-benzo-{1,3,2}- dioxaphosphols 15 in Lösung	35
2.7. Mechanistische Überlegungen zur Umsetzung von Sauerstoff-Verbindungen mit 2,2,2-Tribrom-benzo-{1,3,2}- dioxaphosphol	37
2.8. Dibrommethoxymethan 38 als ein weiteres Reagens zur einstufigen Synthese von Vinylbromiden	43
2.9. Reaktion von Dibrommethoxymethan mit Oxiranen	45
3.0. Synthesen von Vinyllithiumverbindungen Allgemeine Bemerkungen	48
3.1. Darstellung und Eigenschaften der Vinyllithiumverbindungen 41 und anderer metallierter Olefine	53
3.1.1. Synthese der Vinyllithiumverbindungen durch Brom/Lithium-Austausch	53
3.1.2. Synthese der Vinyllithiumverbindungen durch Ummetallierung	58
3.1.2.1. Darstellung und Reaktionen der Ausgangsverbindungen	58
3.1.2.2. Synthese der Vinyllithiumverbindungen 41j und 41f durch Ummetallierung	62
3.2. Synthese von Referenzsubstanzen	63
3.3. Die NMR-Spektren der Vinyllithiumverbindungen 41	64
3.3.1. ¹ H-NMR-Spektren der olefinischen Protonen	64

	Seite
3.3.1.1. Chemische Verschiebungen	64
3.3.1.2. Geminale Kopplungskonstanten der olefinischen Protonen	70
3.3.1.3. Der differentiale Linienbreiteneffekt im AB-System der olefinischen Protonen	76
3.3.1.4. Reaktionsgeschwindigkeit und Aktivierungsparameter der Diastereotopomerisierung des 1- ⁶ Lithio-1-naphthylethens	80
3.3.1.5. ¹ H-NMR-Spektren der aromatischen Protonen	83
3.3.2. Die ¹³ C-NMR-Spektren der Vinyl lithiumverbindungen 41	85
3.3.2.1. Die ¹³ C-NMR-Spektren der vinylischen C-Atome	86
3.3.2.2. Die ¹³ C, ⁶ Li-Kopplung am α -Kohlenstoffatom	92
3.3.2.3. Die ¹³ C-NMR-Spektren der aromatischen C-Atome und Diskussion der aromatischen Protonenverschiebungen: Bestimmung der Ladungsdichteverteilung	98
4. Synthesen mit der Shapiro-Reaktion und verwandten Methoden	108
4.1. Übersicht	108
4.2. Synthese der Ausgangsverbindungen	110
4.3. Untersuchungen zur Shapiro-Reaktion mit Mesitylsulfonylhydrazonen	111
4.4. Synthese von Vinylbromiden aus Mesitylsulfonylhydrazonen über die Shapiro-Reaktion	116
4.4.1. Umsetzung mit 1,2-Dibromethan	117
4.4.2. Umsetzung mit Brom und anderen Bromierungsmitteln	118
4.5. Synthese von Allylalkoholen über die Shapiro-Reaktion	120
4.6. Untersuchungen zur Bougault-Reaktion	121
4.7. Bougault-analoge Reaktionen	123
5. Zusammenfassung	126
6. Experimenteller Teil	128
6.1. Allgemeine Vorbemerkungen	128
6.2. Synthese der Ketone 1	129
6.2.1. Synthese von aromatischen Ketonen durch Friedel-Crafts-Acylierung	129
6.2.2. Synthese von Ketonen durch Reaktion von Grignard-Verbindungen mit Nitrilen oder Säurechloriden	132

	Seite
6.2.3.	Hydrolyse von Phenylacetaldehyd-dimethylacetal 136
6.3.	Synthese von Bromolefinen nach bekannten Methoden 137
6.3.1.	Vorschrift zur Darstellung von Vinylchloriden aus Ketonen mit PCl_5 138
6.3.2.	Allgemeine Vorschrift zur HCl -Eliminierung aus Chlorvinylverbindungen 140
6.3.3.	Synthese von Bromolefinen durch HBr -Addition an Alkine 142
6.4.	Synthese von Bromolefinen aus Ketonen mit Tribromphosphor 15 143
6.5.	Spaltung von Ethern mit Tribromphosphor 15 162
6.6.	Reaktionen mit Dibrommethoxymethan 166
6.7.	Synthese und Untersuchung von Vinylolithiumverbindungen 169
6.8.	Versuche zur Shapiro-Reaktion 201
7.	Literaturverzeichnis 212

1. Einführung

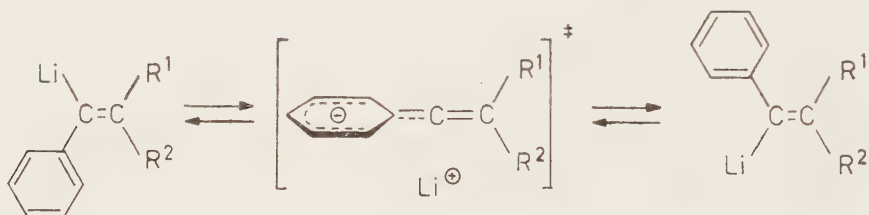
Mit der in den letzten Jahren steigenden Bedeutung der metallorganischen Verbindungen in der organischen Synthese wuchs auch das theoretische Interesse an den Organolithiumverbindungen, vor allem an den Zusammenhängen zwischen Struktur und Reaktivität. Zur Untersuchung der luftempfindlichen Lithium-Derivate erwies sich die ^1H -, ^6Li -, ^7Li - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie als besonders geeignet. Da es kaum möglich ist, alle hierzu erschienenen Arbeiten zu zitieren, sei auf einige neuere Publikationen^{1,2} verwiesen. Nichtsdestoweniger läßt sich der einschlägigen Literatur^{1,2,3} entnehmen, daß Vinylolithiumverbindungen bisher relativ wenig untersucht wurden, obwohl auch diesen Substanzen präparative Bedeutung zukommt. Im Zusammenhang mit der Reaktivität in Lösung sind vor allem der Aggregationsgrad, die konfigurative Stabilität und die Ladungsdichteverteilung von Interesse sowie deren Abhängigkeit vom verwendeten Solvens, von der Konzentration und den Substituenten.

Bereits in den Jahren zwischen 1951 und 1964 beschäftigten sich einige Arbeitskreise mit den Substituenten- und Lösungsmiteleinflüssen auf die Geschwindigkeit der E/Z-Isomerisierung⁴⁻¹². Sie fanden, daß α -Arylvinylolithiumverbindungen wesentlich leichter isomerisieren als die α -alkyl-substituierten Derivate und daß die Isomerisierungsgeschwindigkeit mit steigender Solvenspolarität und Temperatur zunimmt. Curtin und Mitarbeiter schlugen ohne Beweis einen Isomerisierungsmechanismus vor, bei dem das in einem vorgelagerten Ionisationsgleichgewicht gebildete Vinylanion über einen linearen Übergangszustand (oder eine lineare Zwischenstufe) mit sp-hybridisiertem α -C-Atom invertieren sollte^{6,11,12}. Im Falle der arylsubstituierten Vinylolithiumverbindungen würde so die Überlappung des freien Elektronenpaares mit dem aromatischen π -System verbessert und der Übergangszustand dadurch stabilisiert (s. Schema 1). Eine spätere Arbeit¹³ schloß sich dieser Deutung an. Diese Postulate waren jedoch nur qualitativer Natur, da eine quantitative Erfassung der raschen Isomerisierung mit den damals verwendeten Methoden nicht möglich war. Erst der Einsatz der dynamischen NMR-Spektroskopie erlaubte eine kinetische Auswertung der E/Z-Isomerisierung. Führt diese Umlagerung zu nicht unterscheidbaren Produkten ($\text{R}^1 = \text{R}^2$ in Schema 1), so handelt es sich hierbei um eine Topomerisierung^{14,15}, genauer um den Spezialfall der Diastereotopomerisierung, da die diastereotopen Gruppen R^1 und R^2 ihre Plätze tauschen. Knorr und Latke konnten durch umfangreiche Messungen an einfachen Arylvinylolithiumverbindungen die von Curtin aufgestellte Hypothese verfeinern^{16,17}. Sie fanden, daß



die Phenylgruppe des α -Lithiostyrols bereits im Grundzustand keine koplanare, sondern eine verdrehte Konformation besitzt.

Schema 1:

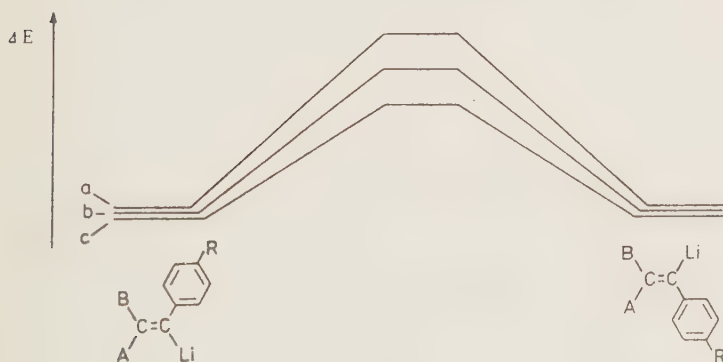


Aus räumlichen Gründen sollten ortho-ständige Substituenten eine eher orthogonale Konformation der Phenylgruppe zur vinyllischen Doppelbindung begünstigen. Der Winkel zwischen den beiden Ebenen, die durch den Arylring und die vinyllische Doppelbindung definiert sind, kann die Energie des Grundzustandes und somit auch die Geschwindigkeit der Diastereotopomerisierung beeinflussen: Mit zunehmender Verdrehung aus der planaren Konformation ergibt sich einerseits die Möglichkeit der stabilisierenden Ladungsdelokalisation durch Überlappung des aromatischen π -Systems mit dem σ -Orbital der C-Li-Bindung, andererseits aber eine Verringerung der Mesomerie zwischen dem Arylring und der olefinischen Doppelbindung. Eine zusätzliche Beeinflussung der Diastereotopomerisierungsgeschwindigkeit ist durch die induktiven und mesomeren Effekte der Substituenten am Arylring möglich. Lattke¹⁸ fand, daß 1-Lithio-1-(4-methylphenyl)-ethen langsamer diastereotopomerisiert als 1-Lithio-1-phenyl-ethen selbst. Das Ausmaß dieser Beeinflussung wird vom Grad der Ladungsdelokalisation an C- α im Grund- und im Übergangszustand und somit ebenfalls von der Konformation des Grundzustandes abhängen. Schema 2 verdeutlicht die relative Änderung der Aktivierungsenergie in Abhängigkeit von den Substituenten und der Konformation: Bei koplanarem Grundzustand beeinflussen die Substituenten wegen der fehlenden Überlappung des aromatischen π -Systems mit dem σ -Orbital der C-Li-Bindung vorwiegend die Elektronendichte am C- α des Übergangszustands. Die Energie des orthogonalen Grundzustandes wird jedoch - infolge der hier möglichen partiellen Delokalisierung - durch Substituenten am Arylring im gleichen Sinne geändert wie die des Übergangszustands, wodurch ein geringerer Einfluß der Substituenten auf die Aktivierungsenergie resultiert als bei koplanarem Grundzustand. Bei koplanarem Grundzustand wirken sich die Elek-

tronendonor- oder -akzeptoreigenschaften der Substituenten am Arylring also stärker auf die Geschwindigkeit der Diastereotopomerisierung aus als bei orthogonaler Anordnung im Grundzustand.

Schema 2:

Grundzustand koplanar

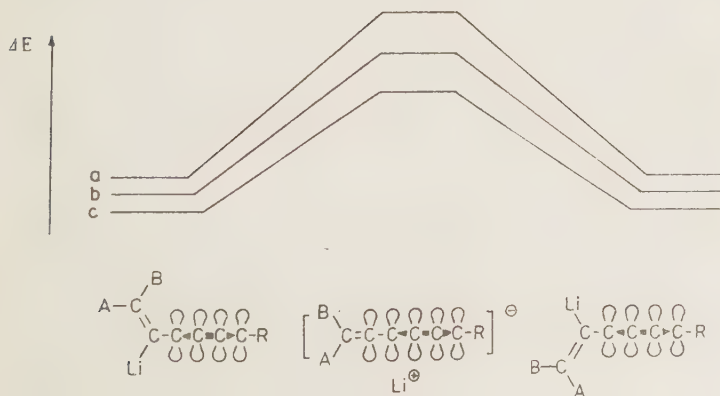


a) R = Donor-Substituent

b) R = H

c) R = Akzeptor-Substituent

Grundzustand orthogonal



Als Maß für die konformationsabhängige Delokalisierung ist die Ladungsdichteverteilung relativ zum lithiumfreien Olefin von Interesse, die sich näherungsweise aus den ^1H - und ^{13}C -NMR-Verschiebungsdifferenzen der aromatischen Protonen bzw. Kohlenstoffatome ermitteln läßt¹⁹ und qualitative Rückschlüsse auf die Konformation erlaubt.

Zwecks Aufklärung der skizzierten Substituenteneinflüsse im Grundzustand bestand die erste Aufgabe der vorliegenden Arbeit zunächst in der Synthese und der ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Untersuchung substituierter Arylvinyllithiumverbindungen. Die Absicht, eine Hammett-Korrelation für die Isomerisierung der untersuchten Systeme aufzustellen, mußte fallengelassen werden, da nur von einer Verbindung kinetisch auswertbare Spektren erhalten werden konnten.

Weiterhin ist für das Verständnis der Reaktivität von lithiumorganischen Verbindungen in Lösung ihr Aggregationsgrad von wesentlichem Interesse²⁰. Hinweise auf die Clustergröße lassen sich auch aus kinetischen Messungen erhalten^{16,21}. Unmittelbare Information über den minimalen Aggregationsgrad läßt sich aus der Kohlenstoff-Lithium-Kopplung im NMR-Spektrum ableiten. So untersuchten Waack und Mitarbeiter²² die Kopplungsmuster im ^7Li -Spektrum von ^{13}C -angereichertem Methylolithium in verschiedenen Lösungsmitteln bei mehreren Temperaturen. Ergänzende Information lieferte im ^{13}C -NMR-Spektrum die $(^{13}\text{C}, ^7\text{Li})$ -Kopplung des tert-Butyllithiums in Benzol²³. Die nahezu gleichzeitig von den Gruppen um Seebach^{20,24} und Fraenkel²⁵ im größeren Stil eingeführte Verwendung von ^6Li statt ^7Li führte wegen dessen kleineren Kernspins ($I=1$) zu geringeren Multiplizitäten bei schärferen Linien, entsprechend dem ebenfalls kleineren Kernquadrupolmoment. Dies bedeutete eine wesentliche Verbesserung. Es sind bisher jedoch nur fünf Beispiele bekannt, bei denen die $(^{13}\text{C}, ^6\text{Li})$ -Kopplung an Vinyllithiumverbindungen beobachtet wurde^{20,26,27}. Ein großer Teil der in dieser Arbeit untersuchten Vinylolithiumderivate wurde deshalb mit ^6Li hergestellt und ^{13}C -NMR-spektroskopisch auf entsprechende Kopplungen untersucht. Da die Anwesenheit von Li-Salzen ebenfalls zu Aggregaten²⁰ und somit auch zu einer veränderten Isomerisierungskinetik führen kann, wurde auch nach Wegen gesucht, die Vinyllithiumverbindungen möglichst salzfrei zu erhalten.

Ein wesentlicher Grund für die geringere Beachtung, die den Vinyllithiumverbindungen bisher zuteil wurde, ist sicher in der teilweise recht umständlichen Herstellung der Ausgangsverbindungen zu suchen. Enthalten diese keine acidifizierenden α -Substituenten, so ist eine direkte Metallierung des Olefins ausgeschlossen. In diesem Fall erfolgt die Synthese der Vinyllithiumverbindung entweder durch Ha-

logem-Metall-Austausch oder durch Ummetallierung. Als vergleichsweise neue Darstellungsmethode kann auch die als Shapiro-Reaktion^{2,8} bekannte Variante der Bamford-Stevens-Reaktion herangezogen werden, bei der ein Tosyl-^{2,8,2,9}, Mesitylsulfonyl-^{3,0,3,1} oder (2,4,6-Triisopropylphenyl)sulfonylhydrazon^{3,2} bei tiefer Temperatur mit 2-4 Äquivalenten Butyllithium umgesetzt wird und beim anschließenden Erwärmen in das entsprechende Arylsulfinat, Stickstoff und Vinylolithiumverbindung fragmentiert. Leider sind die durch Shapiro-Reaktion hergestellten Vinylolithiumverbindungen zur direkten NMR-spektroskopischen Untersuchung wenig geeignet^{3,0}, da sich das methodisch unvermeidbar anfallende Sulfinat nicht abtrennen läßt. Verglichen mit den durch Halogen-Metall-Austausch erzeugten Lithiumverbindungen besitzen die Produkte der Shapiro-Reaktion deutlich verringerte Lebensdauer und Thermostabilität. Darüberhinaus erscheinen die ¹H-NMR-Signale der Protonen am β -Kohlenstoff verbreitert und bei der Interpretation der ¹³C-NMR-Spektren wirkt die Überlagerung mit den Signalen des Sulfinats störend. Spektroskopisch auswertbare Lösungen von Vinylolithiumverbindungen lassen sich also nur durch Halogen-Metall-Austausch oder durch Ummetallierung gewinnen. In beiden Fällen benötigt man als Ausgangsverbindungen die entsprechenden Brom- oder Iodolefine, für die bisher meist nur mehrstufige Synthesemethoden existieren (vgl. Kapitel 2.). Ein Nachteil vieler dieser Verfahren besteht darin, daß ein Gemisch von α - und β -halogenierten Olefinen entsteht oder daß gerade das gewünschte Isomere nicht zugänglich ist. Ein wesentlicher Aspekt dieser Arbeit bestand deshalb in der Suche nach neuen, allgemein anwendbaren Wegen zur regioselektiven Darstellung von Bromolefinen. Dazu wurden zwei Methoden entwickelt, die es erlauben, Bromolefine in einer Stufe aus den leicht zugänglichen Ketonen zu synthetisieren. Die erreichten Ausbeuten liegen im allgemeinen höher als bei den literaturbekannten Methoden. Die vorgestellten Bromierungsmittel ermöglichen darüberhinaus eine Reihe weiterer, präparativ interessanter Reaktionen.

2. Synthesen von Bromolefinen

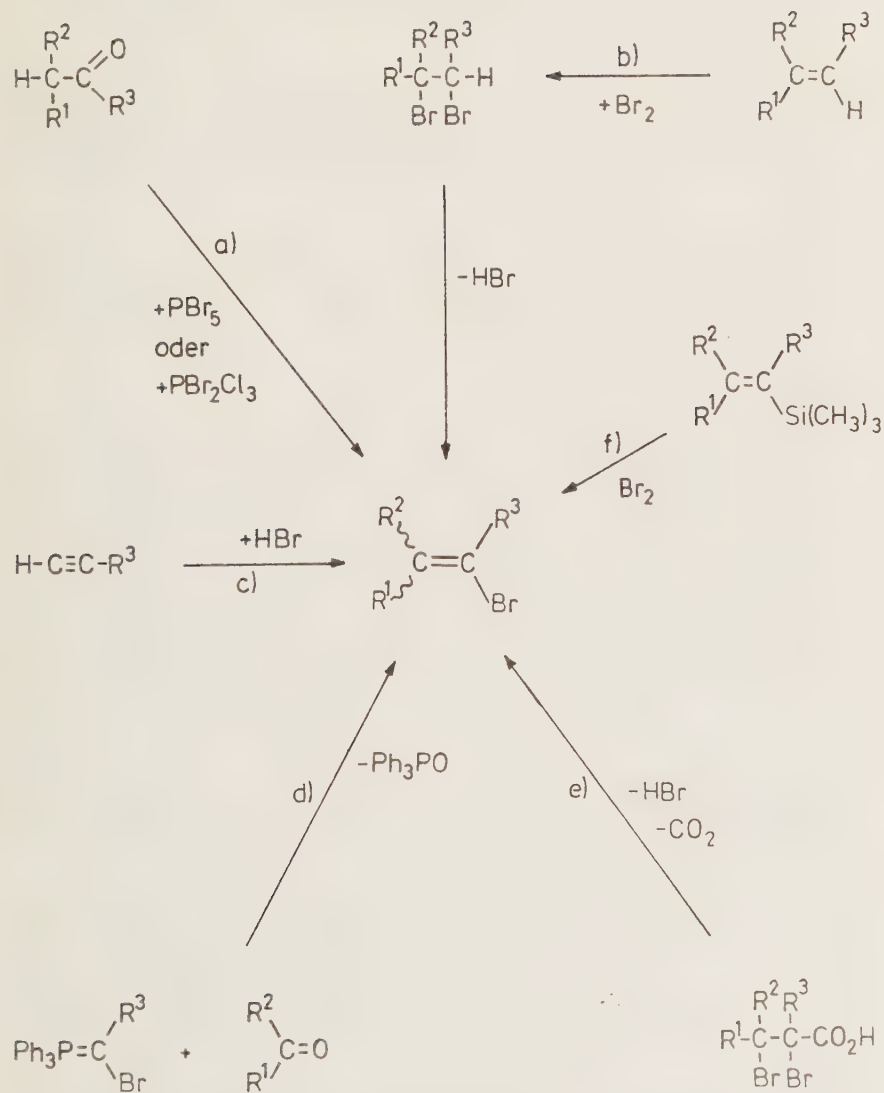
Aus Bromolefinen sind die Vinylolithiumverbindungen entweder durch direkten Halogen/Metallaustausch oder indirekt durch Ummetallierung zugänglich. Wegen der vielfältigen präparativen Möglichkeiten, die die Vinylolithiumverbindungen eröffnen, sind die Bromolefine interessante Schlüsselbausteine der organischen Synthese. Sie lassen sich darüberhinaus auch in einer Reihe von anderen Reaktionen, wie z.B. der Palladium-katalysierten Vinylierung von Olefinen^{3 3} einsetzen.

2.1. Literaturübersicht und Problematik

Zur Darstellung der Bromolefine existieren die folgenden literaturbekannten Methoden (s. Schema 2.1), die jedoch alle gewissen Beschränkungen unterliegen:

- a) Im Gegensatz zu der im allgemeinen glatt verlaufenden Umsetzung von enolisierbaren Ketonen oder Aldehyden mit Phosphorpentachlorid zu den entsprechenden Vinylchloriden^{3 4} ist die Reaktion mit PBr_5 oder besser PBr_2Cl_3 ^{3 5} nur mit sehr reaktionsfähigen Carbonylverbindungen mit niedrigem Molekulargewicht durchführbar. Grosse und Ipatieff wollen zwar aus Phosphorpentabromid und Pinakolon 2,2-Dibrom-3,3-dimethylbutan hergestellt haben, geben aber keine Hinweise auf die verwendete Methode^{3 6}. Andere Autoren hatten dabei jedoch hauptsächlich die Bildung von Brompinakolon beobachtet^{3 7}. Eigene Versuche mit PBr_2Cl_3 ^{3 8} lieferten aus o-Methylacetophenon das Bromolefin und das Bromketon im Verhältnis 1:24; auch Taylor^{3 9} und Lattke^{1 6} kamen zu ähnlichen Ergebnissen.
- b) Die Dehydrobromierung vicinaler aliphatischer Dibromide (s. z.B.^{4 0}) ist weder bezüglich der Position des verbleibenden Bromatoms noch der Lage der Doppelbindung regiospezifisch. Da einheitliche Produkte nur in speziellen Fällen erhalten werden (s. Kapitel 2.3.), erfordern die meisten Substrate aufwendige chromatographische Reinigungsmethoden zur Isomerentrennung und liefern oft nur sehr geringe Ausbeuten des gewünschten Isomeren. Vorteilhaft ist allerdings die leichte Zugänglichkeit der Edukte durch die Bromaddition an Olefine.
- c) Die ionische HBr -Addition an CC-Dreifachbindungen^{4 1, 4 2} verläuft nur mit terminalen Dreifachbindungen regioselektiv und führt zum 2-Bromolefin. Acetylene mit nicht-terminaler Dreifachbindung ergeben meist Isomerengemische. Die Verwendung von Tetraethylammonium-hydrogendibromid in CH_2Cl_2 ^{4 3} anstelle von HBr ist etwas schonender.

Schema 2.1:



- d) Die Wittig-Olefinierung unter Verwendung brom-substituierter Phosphorylide^{4 4} zeichnet sich zwar durch Regiospezifität aus, ist aber nicht auf cyclische Bromolefine anwendbar und gemessen an anderen Verfahren experimentell relativ aufwendig.
- e) Die Decarboxylierung von α,β -Dibromcarbonsäuren unter gleichzeitiger HBr-Abspaltung^{4 5} ist zwar regiospezifisch und im Prinzip allgemein anwendbar, doch sind die dazu benötigten Ausgangsverbindungen nicht immer leicht zugänglich.
- f) Die Reaktion von Vinylsilanen mit Brom oder Bromcyan^{4 6} vereint Regioselektivität und allgemeine Anwendbarkeit. Vinylsilane werden aber in der Regel aus den entsprechenden Lithioolefinen hergestellt^{4 7}, was die Synthese von Bromolefinen auf diesem Weg im Hinblick auf die Ziele dieser Arbeit als unsinnig erscheinen läßt.
- g) Die Hydroborierung von CC-Dreifachbindungen durch Katecholborane mit anschließender Bromierung^{4 8} zeichnet sich durch hohe Regio- und Stereoselektivität aus. Von Nachteil bei dieser Reaktionsfolge ist allerdings die Verwendung teurerer Chemikalien. Aus einem gegebenen Acetylen wird generell nur ein Isomeres erhalten. β,β -disubstituierte Bromolefine sind nicht darstellbar.
- h) Die Etherspaltung von Benzodioxolanen mit BBr_3 ^{4 9} ergibt bei aromatischen und symmetrischen aliphatischen Ketonen gute bis sehr gute Ausbeuten. Sie versagt bei α -verzweigten Carbonylverbindungen und liefert Isomerengemische, wenn ein unsymmetrisches Keton an beiden α -Kohlenstoffatomen Wasserstoff trägt.
- i) Die Umsetzung von Hydrazonen mit Brom^{5 0} liefert in der Regel ebenfalls Produktgemische und ist nicht allgemein anwendbar. Ähnliche Verfahren wurden auch im Rahmen dieser Arbeit untersucht (s. Kapitel 4.).
- j) Die Reaktion von Diazoalkanen mit Brom^{5 1} ist wegen der generellen Instabilität aliphatischer Diazoverbindungen auf Diazoester und -ketone beschränkt.
- k) Der Hofmann-Abbau von α -Bromcarbonsäureamiden zum geminalen Dibromid mit anschließender HBr-Eliminierung^{5 2} verläuft nicht einheitlich; als Nebenprodukte werden stets Aldehyd bzw. Keton und α -Hydroxycarbonsäure gefunden.

Die Beschränkungen, denen die aufgeführten Reaktionen unterliegen, lassen allenfalls die Verfahren b) bis h) als praktikabel erscheinen. Die Anwendung der Methode f) ist nur dann sinnvoll, wenn die zur Synthese der Eduktvinylsilane nötigen

Lithiumverbindungen nicht aus Vinylbromiden erzeugt werden. Ausgehend von leicht zugänglichen Edukten umfaßt der vollständige Syntheseweg bei allen Methoden mindestens 2-3 Stufen. Da sich einige der bekannten Verfahren nur auf wenige Substrattypen befriedigend anwenden lassen, bestand der Wunsch nach einer einstufigen, allgemein anwendbaren Methode zur Synthese von Bromolefinen (s. Kapitel 2.4. und 2.8.). Von den Literaturverfahren kommen in dieser Arbeit die Methoden b) und c) zur Anwendung (Kapitel 2.3.); die neuentwickelten Synthesen werden im Anschluß daran abgehandelt. Das Kapitel 4. enthält weitere Versuche zur Darstellung von Bromolefinen aus Hydrazonen und Semicarbazonen.

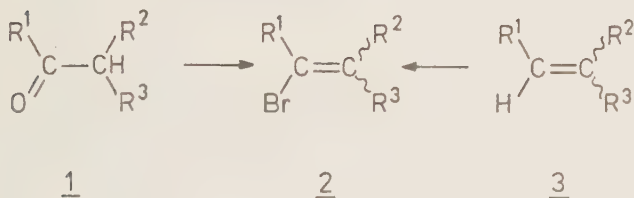
2.2. Synthese der Ausgangsverbindungen

Die dargestellten Bromolefine 2 und ihre Ausgangsverbindungen sind in der Tabelle 2.1 zusammengefaßt. Als Ausgangsverbindungen dienten die entsprechenden Ketone 1; eine Ausnahme bildete lediglich das Vinylbromid 2k, das aus dem Olefin 3k durch Bromaddition und HBr-Eliminierung hergestellt worden ist^{1 6}. Die Bromolefine 2t und 2w wurden außer aus den zugrunde liegenden Carbonylverbindungen (Phenylacetaldehyd und Cyclopentanon) auch aus deren Dimethyl- bzw. Diethylacetal gewonnen. Die in der Tabelle 2.1 ebenfalls aufgeführten Olefine 3 dienten zum Teil als Identifizierungs- und Vergleichssubstanzen bei der Synthese und NMR-spektroskopischen Untersuchung der Vinyllithiumverbindungen.

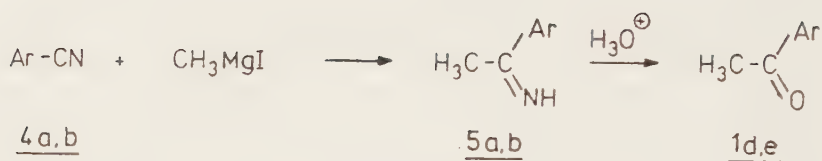
Zur Synthese der nicht käuflich erworbenen aromatischen Ketone wurde in Abhängigkeit von den vorhandenen Resten am Aryl-Ring entweder direkt nach Friedel-Crafts acyliert (1f,i,h,m-p) oder, falls dies nicht möglich war, aus einem käuflichen Anilin-Derivat über eine Sandmeyer-Reaktion zunächst das Nitril (4) hergestellt, das dann nach Umsetzung mit Methylmagnesiumiodid sowie Hydrolyse des entstehenden Imins 5 in das Keton übergeführt wurde (1d und 1e). Dieses Vorgehen versprach im Vergleich mit anderen Methoden^{5 3-5 6} das beste Ergebnis.

Tabelle 2.1

Dargestellte Bromolefine 2 und ihre Ausgangsverbindungen:



1,2,3	R ¹	R ²	R ³
a	Phenyl	H	H
b	2-Methylphenyl	H	H
c	4-Methylphenyl	H	H
d	2,6-Dimethylphenyl	H	H
e	3,5-Dimethylphenyl	H	H
f	2,4,6-Trimethylphenyl	H	H
g	3-Trifluormethylphenyl	H	H
h	4-Biphenyl	H	H
i	2,4,6-Trimethylphenyl	CH ₃	H
j	Phenyl	CH ₃	CH ₃
k	Phenyl	2-C ₆ H ₄ -CH ₃	2-C ₆ H ₄ -CH ₃
l	Phenyl	Ethyl	H
m	1-Naphthyl	H	H
n	1-Naphthyl	CH ₃	H
o	9-Anthryl	H	H
p	9-Anthryl	CH ₃	H
q	tert-Butyl	H	H
r	tert-Butyl	CH ₃	H
s	tert-Butyl	Phenyl	H
t	H	Phenyl	H
u	Cyclopropyl	H	H
v	CH ₃	n-Butyl	H
w	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -		H



4,5	Ar
a	2,6-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃
b	3,5-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃

Die Darstellung der Mesitylketone **1f** und **1i**, der 1-Naphthylketone **1m** und **1n** sowie des 4-Phenylacetophenons **1h** durch Friedel-Crafts-Acylierung erfolgte meist nach einer bewährten Vorschrift^{5,7} bei Raumtemperatur in 1,2-Dichlorethan als Lösungsmittel. Durch die Wahl dieser Bedingungen war es möglich, die Verbindungen **1h** und **1m** fast frei von unerwünschten Isomeren zu erhalten. Lediglich **1n** war stärker mit 2-Propionynaphthalin verunreinigt.

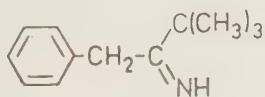
Da 2,6-Dimethylacetophenon **1d** und 3,5-Dimethylacetophenon **1e** durch elektrophile Acylierung von m-Xylol nicht oder nicht in befriedigender Weise^{5,3, 5,6} zugänglich sind, wurden sie aus 2,6- und 3,5-Dimethylanilin in der oben bereits skizzierten Synthesesequenz über die entsprechenden Benzonitrile **4a** bzw. **4b** hergestellt. Die Umsetzung dieser Nitrile mit nur zwei Moläquivalenten Methylmagnesiumiodid ergab ebenso gute Ausbeuten an **1d** und **1e** wie die Literaturvorschrift^{5,8} mit etwa zehnfachem Überschuß an Grignardverbindung. Wegen der sterischen Abschirmung durch die Methylgruppen im Nitril **4a** mußte die Umsetzung bei höherer Temperatur erfolgen. Braude und Erskine^{5,8} behandelten deshalb das 2,6-Dimethylbenzonitril **4a** in siedendem Anisol mit Methylmagnesiumiodid, was allerdings bei unserer Nacharbeitung zur Spaltung des Anisols durch die Grignardverbindung führte und nur sehr wenig Keton lieferte. Vermutlich war dies der Grund für die Verwendung des hohen Überschusses an Grignardverbindung im Literaturverfahren. Die Verwendung von absolutem Xylol anstelle von Anisol führte nach sechsstündigem Rückflußkochen jedoch zum gewünschten Resultat. Das Imin **5a** erwies sich überraschenderweise als relativ hydrolysebeständig. Seine Zersetzung gelang erst durch

längeres Sieden in Toluol oder Benzol mit $2n$ H_2SO_4 (zweiphasig) oder in konzentrierter HCl . Die bekannte Synthese von **1d** aus 2,6-Dimethylphenylmagnesiumbromid und Essigsäureethylester^{5,9} wurde wegen der geringeren Ausbeute ebenso wenig in Erwägung gezogen wie eine ältere Methode, nach der **1d** neben 2,4-Dimethylbenzonitril aus m-Xylol durch Reaktion mit Knallquecksilber und Aluminiumchlorid erhalten wird^{6,9}.

Die analoge Umsetzung des 3,5-Dimethylbenzonitrils **4b** zum 3,5-Dimethylacetonphenon **1e** ließ sich zwar in Diethylether ohne den beim 2,6-Dimethylderivat nötigen Lösungsmittelwechsel durchführen, benötigt dann aber eine Reaktionszeit von 20 Stunden^{5,4}. Nach dem oben dargestellten Verfahren ließ sich die Reaktionszeit auf 3 Stunden reduzieren.

Die tert-Butyl-Ketone **1r** und **1s** wurden ebenfalls über Grignard-Reagenzien dargestellt. Das 2,2-Dimethylpentan-3-on **1r** war dabei in einfacher Weise aus tert-Butylmagnesiumchlorid und Propionylchlorid in 33% Ausbeute zugänglich^{6,1-6,3}, wobei die Grignardverbindung invers zu einer etherischen Lösung von Propionsäurechlorid mit einer katalytischen Menge $CuCl$ getropft wurde. Der Zusatz von $CuCl$ diente hierbei zum Starten einer Radikalkettenreaktion, was die Ausbeute an Keton bei der Umsetzung sterisch anspruchsvoller Grignardverbindungen mit Säurechloriden verbessert^{6,1}.

Das 3,3-Dimethyl-1-phenylbutan-2-on **1s** wurde aus Phenylmagnesiumchlorid und Pivalonitril anstelle von Pivaloylamid^{6,4} hergestellt. Auch bei dieser Reaktion wurde die Grignardverbindung in Ether erzeugt, das Nitril in Xylol zugesetzt, der Ether abdestilliert und ca. 16 Stunden zum Sieden erhitzt. Die Zersetzung des Magnesiumkomplexes erfolgte in diesem Fall mit 15-proz. HCl , das abgesaugte Hydrochlorid des Imins **5c** wurde erst durch sechsstündiges Rückflußkochen mit $2n$ HCl zum Keton hydrolysiert.

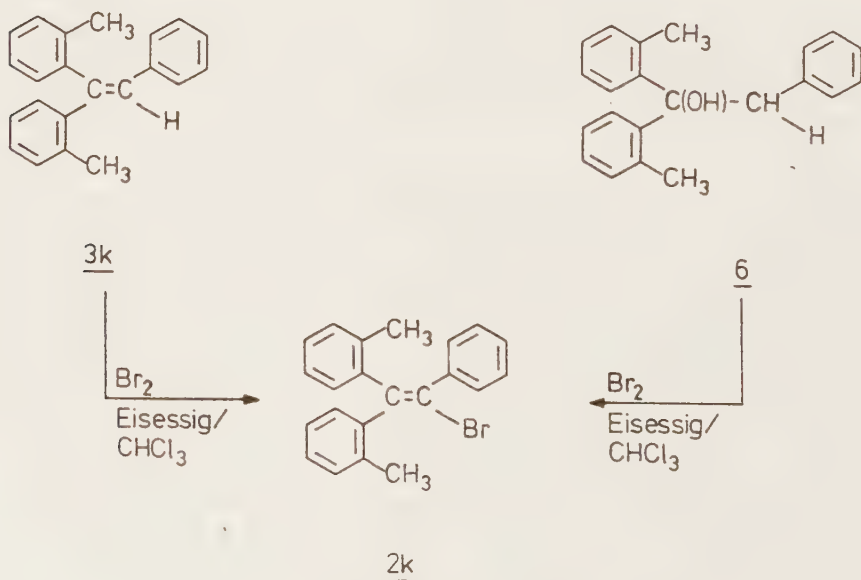


5c

Phenylacetaldehyd **1t** wurde durch Hydrolyse des Dimethylacetals an saurem Kieselgel^{6,5} mit $2n$ H_2SO_4 gewonnen, wobei sich jedoch nur etwa 75%iger Umsatz erzielen ließ.

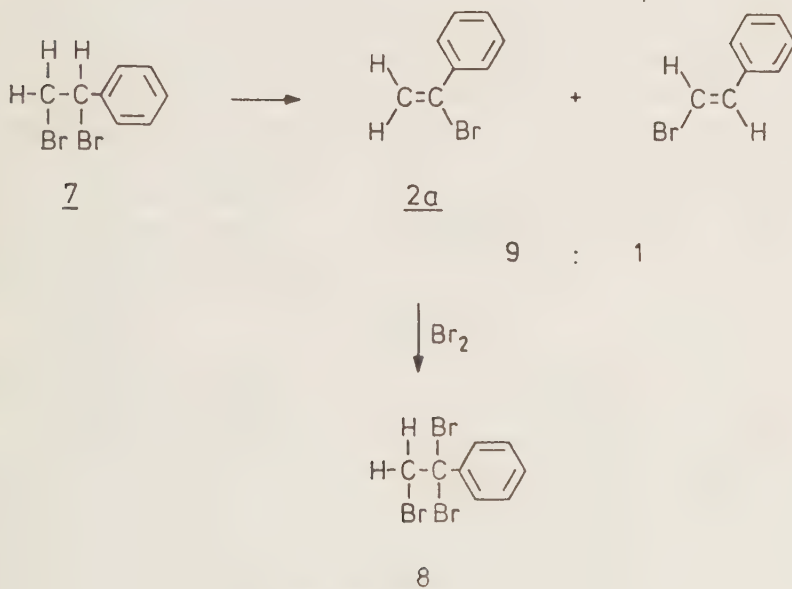
2.3. Synthese von Bromolefinen nach literaturbekannten Verfahren

Der älteste Weg zur Herstellung von Vinylbromiden beruht auf der Umsetzung von Olefinen mit Brom zu vicinalen Dibromiden und Abspaltung von HBr ^{6,6}. Diese Methode eignet sich jedoch nur für solche Substrate, bei denen sowohl die Lage der durch die HBr -Elimination gebildeten Doppelbindung als auch die Position des verbleibenden Bromatoms in eindeutiger Weise durch die Substituenten festgelegt ist. So zerfallen die Dibromide der triaryl-substituierten Olefine in der Regel sofort zum Vinylbromid. Dieses Verfahren wurde für die Darstellung von 1-Brom-2,2-bis-(2-methylphenyl)-1-phenylethen **2k** aus **3k** verwendet. Die Bromierung in Eisessig^{6,7} versprach bessere Ausbeuten als in kaltem CCl_4 ^{6,8}, in CS_2 ^{6,8} oder in CHCl_3 ^{6,9}, doch mußte die Lösungsmittelmenge wegen der Schwerlöslichkeit des Olefins **3k** auf das Vierfache der Originalvorschrift erhöht werden. Die höchsten Ausbeuten an **2k** (83% d.Th.) erhielt man in einem 1:1-Gemisch aus Eisessig und CHCl_3 ^{70,71}. Unter ähnlichen Bedingungen entsteht **2k** auch aus dem Carbinol **6**⁷⁰.



Die analoge Umsetzung mit terminalen Olefinen führt zu Isomerengemischen. Styrol lieferte nach allgemeiner Vorschrift^{7,2} das 1,2-Dibrom-1-phenylethan **7**, das

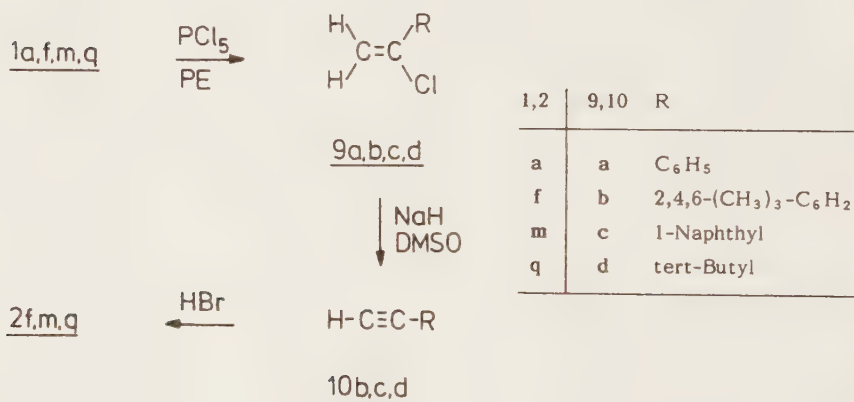
mit ethanolischer $\text{KOH}^{7,3}$ oder NaOH zu α -Bromstyrol und E- β -Bromstyrol (ca. 9:1) dehydrobromiert. Die sperrigere Base Kalium-tert-Butylat lieferte erwartungsgemäß einen etwas höheren Anteil des β -Isomeren. Das Z- β -Isomere konnte nicht nachgewiesen werden.



Bei der Darstellung von Bromolefinen durch die Shapiro-Reaktion und ähnliche Methoden (Kapitel 4.) wurden die entstandenen Vinylolithiumverbindungen u.a. mit Brom umgesetzt, wobei sich die Addition von überschüssigem Brom an bereits gebildetes Vinylbromid zum 1,1,2-Tribromethan-Derivat als Störfaktor erwies. Als Modellschubstanz wurde das 1,1,2-Tribrom-1-phenylethan 8 aus α -Bromstyrol 2a hergestellt^{4,2} und mit einem Äquivalent n-Butyllithium oder mit Zink zum α -Bromstyrol enthalogeniert. Butyllithium in THF/Hexan (5:1) ergab zu 60 - 100% das gewünschte Bromolefin, doch erschien es wegen möglicher Folgereaktionen durch überschüssige Base günstiger, ein Zink/Kupfer-Paar^{7,4} zu verwenden. In ethanolischer Lösung war diese Reaktion nach zehnminütigem Erhitzen abgeschlossen.

Die Darstellung von α -substituierten Vinylbromiden mit terminaler Doppelbindung gelang mit einer dreistufigen Synthesesequenz (s. Schema 2.2). Zur vollständigen Umsetzung der Ketone **1a,f,m** und **q** zu den entsprechenden Vinylchloriden benötigte man in siedendem Petrolether einen Überschuß an Phosphorpentachlorid; bei der Verwendung äquimolarer Mengen^{7 5} war stets noch Edukt nachzuweisen.

Schema 2.2:



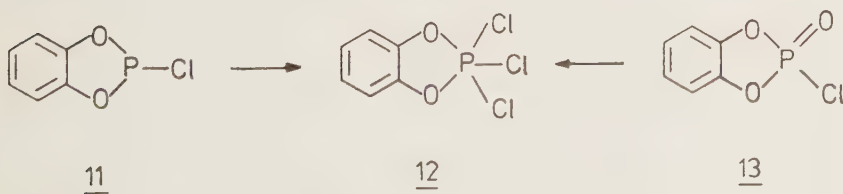
Bei der Dehydrochlorierung^{7 6-7 8} der entstandenen Vinylchloride mittels NaH in wasserfreiem DMSO ist das zunächst gebildete DMSO-Anion die angreifende Base^{7 9}. Diese Reaktion ist wesentlich einfacher als die HCl-Abspaltung mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak oder in THF; sie war nach Rühren unter Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemperatur über Nacht beendet. Zur Darstellung des flüchtigen 3,3-Dimethylbutins **10d** wurde in einer Destillationsapparatur gearbeitet und das Produkt durch vorsichtiges Erwärmen in eine auf -78°C gekühlte Vorlage übergetrieben.

Die Addition von HBr an die erhaltenen Alkine erfolgte mit 48-proz. Bromwasserstoffsäure in Eisessig. Dieser wurde mit NaBr gesättigt, um die Solvolyse des entstehenden Bromolefins zum ursprünglichen Keton weitgehend zu unterdrücken^{1 6}, was jedoch nicht bei allen untersuchten Systemen gelang. Wenn das Vinylkation gut stabilisiert ist, wurden trotz der NaBr-Zugabe erhebliche Mengen des Ketons gebildet^{3 0}. Während das 2,4,6-Trimethylphenyl-substituierte Bromolefin **2f**

und das 2-Brom-3,3-dimethylbuten 2q in guter Reinheit erhalten wurden, war das bislang unbekannte 1-(1-Bromvinyl)-naphthalin 2m stets mit etwa 25-30% Acetylnaphthalin verunreinigt. Ähnlich hohe Ausbeuteverluste durch Solvolyse sind auch bei der Synthese anderer 1-Aryl-1-bromolefine nach diesem Verfahren belegt¹⁶; bei der versuchten Darstellung des 1-(4-Methylphenyl)-1-bromethen wurde das Keton sogar quantitativ gebildet. Da die Ketone und die entsprechenden Bromolefine in der Regel nur sehr geringe Siedepunktsdifferenzen aufweisen, war eine Trennung durch Destillation nicht möglich. Eine Reinigung des 1-(1-Bromvinyl)-naphthalins 2m wäre durch Säulenchromatographie über basischem Aluminiumoxid möglich gewesen¹⁶, wurde aber nicht durchgeführt, da die Synthese nach Schema 2.2 nur zum Zweck des Ausbeute-Vergleichs mit der neuen, im folgenden Kapitel vorgestellten Methode erfolgte. Die ärgerliche Rückbildung des Ketons in der dritten Synthesestufe läßt sich bei der umständlicheren Arbeitsweise mit trockenem Bromwasserstoffgas in Chloroform^{4,18,8,81} vermeiden.

2.4. Synthese von Bromolefinen mit 2,2,2-Tribrombenzo-{1,3,2}-dioxaphosphol aus Ketonen in einer Stufe

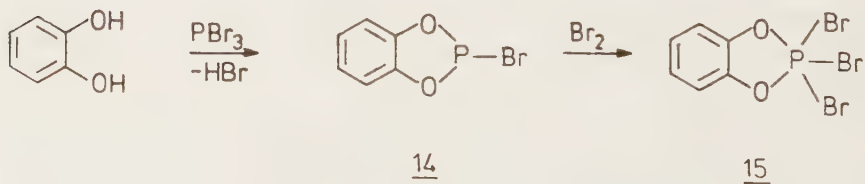
Bereits im Jahre 1927 stellte L. Anschütz aus Brenzkatechin mit Phosphorpentachlorid das 2,2,2-Trichlorbenzo-{1,3,2}-dioxaphosphol 12 in 69% Ausbeute her⁸², später mit Phosphortrichlorid das 2-Chlorbenzo-{1,3,2}-dioxaphosphol 11 in 94% Ausbeute. Durch Behandlung des Monochlorphosphols 11 mit Chlor entstand daraus in ebenfalls 94% Ausbeute wieder das Trichlorphosphol 12⁸³.



Erst ab 1963 erkannte man, wie gut sich sowohl das Monochlorphosphol 11⁸⁴ als auch das Trichlorphosphol 12⁸⁵⁻⁸⁷ zur Halogenidübertragung auf organische Sau-

erstoff- und Schwefelverbindungen eignen. Dennoch fanden beide Verbindungen keine breite Anwendung, obwohl z.B. Vinylchloride und geminale Dichloride aus den entsprechenden Carbonylverbindungen mit Trichlorphosphol in besseren Ausbeuten und mit weniger Nebenreaktionen zugänglich sind als mit Phosphorpentachlorid. So konnte Z. Rappoport⁸ mit diesem Reagens das 9-(1-Chlorvinyl)-anthracen in 54% Ausbeute aus 9-Acetylanthracen herstellen, während die übliche Umsetzung mit PCl_5 nur uneinheitliche Produkte lieferte. Das 1-(2,4,6-Trimethylphenyl)-1-chlorethen **9b** entstand aus 2,4,6-Trimethylacetophenon **1f** mit Trichlorphosphol **12** zu 71%^{8,5}, während sich mit PCl_5 lediglich 50% **9b** sowie 19% Chlorketon bildeten^{8,9}. Das bei der Umsetzung mit organischen Sauerstoffverbindungen entstehende Brenzkatechylphosphoroxichlorid **13** läßt sich durch Behandlung mit PCl_5 in 88% Ausbeute wieder in das Trichlorphosphol **12** zurückverwandeln^{8,5}.

Das analoge 2,2,2-Tribrombenzo-{1,3,2}-dioxaphosphol **15** wurde durch Bromaddition an das aus Brenzkatechin und Phosphortribromid zugängliche Monobromphosphol **14** erhalten^{9,0}. Es ließ sich erfolgreich zur Überführung von Carbonsäuren und deren Alkylestern und Anhydriden in Säurebromide einsetzen^{9,1}; bei der Reaktion mit Estern wurde dabei der Alkoholrest in das entsprechende Alkylbromid umgewandelt. Eine Ausnahme bilden hierbei die Alkylformiate, welche in guter Ausbeute die Dibrommethyl-alkylether liefern. Die Spaltung zum Alkylbromid und zum instabilen Formylbromid wurde nicht beobachtet^{9,0} (s. hierzu auch Kapitel 2.8.). Bei keiner dieser Reaktionen wirkte das Phosphol als Oxidationsmittel.



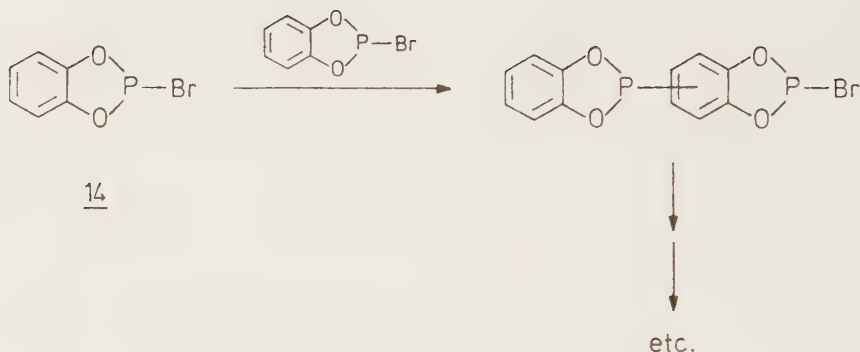
Obwohl Phosphole außerordentlich vielseitige Hilfsmittel in der organischen Synthese darstellen und eine entsprechend umfangreiche Literatur hierzu existiert^{9,2}, wurden weitere präparative Möglichkeiten der seit 1965 bekannten Verbindung **15** bisher kaum untersucht.

2.4.1. Entwicklung der Synthesemethode

Wegen der offensichtlich geringen Oxidationswirkung der Trihalogenphosphole lag der Gedanke nahe, daß sich enolisierbare Carbonylverbindungen möglicherweise regioselektiv mit dem Tribromphosphol **15** in Bromolefine überführen lassen. Bereits die ersten, rein qualitativen Versuche in diese Richtung zeigten, daß das gewünschte Vinylbromid stets in hoher Ausbeute erhalten werden konnte. Die Bildung von α -Bromketonen, die bei der Reaktion von Ketonen mit PBr_5 oder PBr_2Cl_3 von wenigen Ausnahmen abgesehen das Hauptprodukt sind, trat meistens nicht oder nur in vernachlässigbarem Ausmaß ein.

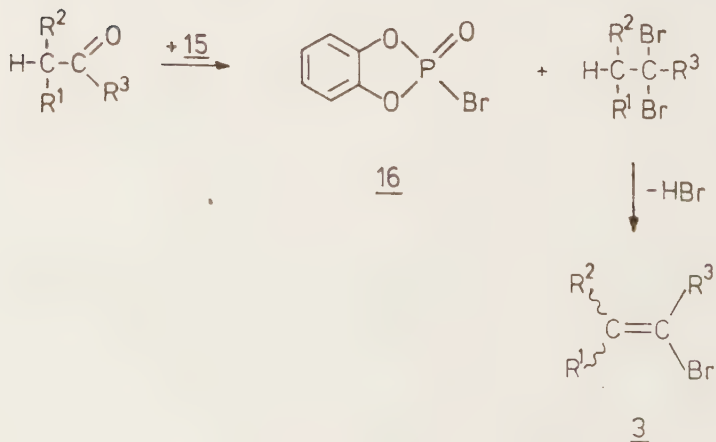
Zur Darstellung des 2-Brombenzo-{1,3,2}-dioxaphosphols **14** benutzten U. Karsch und H. Groß⁹⁰ einen etwa 20%igen Überschuß an Phosphortribromid. Ich stellte jedoch fest, daß ein so hergestelltes Produkt auch nach sorgfältiger fraktionieren-der Destillation stets Reste von PBr_3 enthielt, welches bei der Behandlung des Produktes mit Brom zum Phosphorpentabromid oxidiert wurde. Da PBr_5 bei der Reaktion des Tribromphosphols mit Carbonylverbindungen aus bekannten Gründen stört (s. Kapitel 2.1.), arbeitete ich mit der berechneten Menge PBr_3 und erhielt bei unveränderter Ausbeute ein nahezu PBr_3 -freies Produkt, wie sich ^{31}P -NMR-spektroskopisch zeigen ließ (^{31}P -NMR-Verschiebungen s. Zit.^{93,94}). Nach mehrfacher Destillation wurde dann das in der Literatur als Flüssigkeit beschriebene **14** in Form großer, farbloser Tafeln erhalten, die knapp oberhalb Raumtemperatur schmolzen.

Durch Umsetzung des Monobromphosphols **14** mit Brom und Entfernen des Lösungsmittels wurde das Tribromphosphol **15** als rauchende, sehr hygroskopische orangefarbene Masse erhalten. Da dieses feste Tribromphosphol wegen seiner Zersetzlichkeit nur schlecht handzuhaben und zu lagern war, wurde nur das leichter dosierbare flüssige Monobromphosphol auf Vorrat hergestellt und **15** daraus in situ erzeugt. Leider stellte sich heraus, daß auch das Monobromphosphol **14** nicht unbegrenzt haltbar ist, sondern beim längeren Aufbewahren unter Luftabschluß HBr abgab und zu einer lehmfarbenen Masse kondensierte, bei der es sich vermutlich um den Polyester einer Phosphonigen Säure handelte:

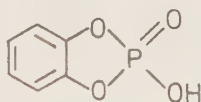


Das gleiche Zersetzungsprodukt entstand, wenn bei der Destillation des rohen Monobromphosphols zu hoch oder zu lange erhitzt wurde. Im allgemeinen war das Monobromphosphol bei Raumtemperatur unter Schutzgas im Dunklen etwa 3 Monate haltbar. Selbst eine im Kühlschrank unter Argon in einer abgeschmolzenen Ampulle aufbewahrte kristallisierte Probe zersetzte sich in einem halben Jahr soweit, daß der freigesetzte Bromwasserstoff die Ampulle sprengte.

Die Umsetzung des Tribromphosphols 15 mit Carbonylverbindungen verläuft folgendermaßen:



Da auch Alkohole mit Tribromphosphol reagieren, darf das als Lösungsmittel verwendete Chloroform kein Ethanol enthalten. Die Abtrennung des Brenzkatechylphosphoroxibromids **16** vom gewünschten Vinylbromid **2** durch Destillation der Reaktionslösung verlief nur sehr unvollständig und führte zur teilweisen Zersetzung der im allgemeinen thermolabilen Bromolefine. Die Rückgewinnung von **16** zur Regeneration von **15** mittels Phosphorpentabromid^{9,10} wäre überdies bei den z.Z. gültigen Chemikalienpreisen wesentlich teurer als eine Neusynthese des Tribromphosphols. Daher benutzte ich zur Abtrennung des Oxibromids die Hydrolyse zum Brenzkatechylphosphat **17**, das sich durch Ausschütteln entfernen ließ.



17

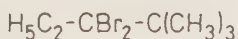
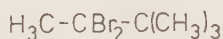
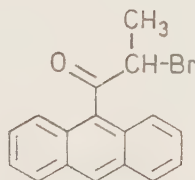
Die Hydrolyse erfolgte zunächst jeweils mit einem großen Überschuß an 2n NaOH oder 2n Soda-Lösung, wobei die dargestellten Bromolefine gewöhnlich nicht zum Keton solvolysierten. Lediglich das 4-(1-Bromvinyl)-toluol **2c**, das offenbar ein besonders gut stabilisiertes Vinylkation bildet^{8,10}, wurde dabei zu etwa einem Drittel hydrolysiert (s. jedoch Kapitel 2.8., in dem eine weitere neue, einstufige Methode zur Darstellung besonders hydrolyseempfindlicher Bromolefine vorgestellt wird). Im Blindversuch war allerdings auch **2c** relativ hydrolysebeständig, so daß die beobachtete rasche Solvolyse bei der Behandlung der Reaktionslösung mit Natronlauge oder Soda-Lösung wohl auf die hierbei herrschenden speziellen Bedingungen zurückzuführen ist. Da die Zersetzung des Brenzkatechylphosphoroxibromids zum Phosphat **17** auch unter Eiskühlung zur starken lokalen Erwärmung führte, erschien es wegen der geringeren thermischen Belastung der teilweise recht empfindlichen Bromolefine vorteilhafter, nicht mit NaOH, sondern mit Sodalösung zu hydrolysieren; zusätzlich wurde die Reaktionslösung mit CH_2Cl_2 verdünnt. Da sich der Abschluß der Hydrolyse bei der Verwendung von Sodalösung an der Beendigung der CO_2 -Entwicklung erkennen ließ, war es möglich, die Gefahr der solvolytischen Zersetzung der Bromolefine durch möglichst kurze Kontaktzeit zu verringern. Da die Sodalösung aber auch einen Teil des Brenzkatechylphosphats **17** zu Orthophosphat und Brenzkatechin spaltete, mußte man durch Nachwaschen der organischen

Phase mit 2n NaOH zuletzt noch das Brenzcatechin entfernen, welches sich bei der Destillation des rohen Vinylbromids sonst nicht vollständig abtrennen ließ.

Bei der Reaktion des Tribromphosphols **15** mit Carbonylverbindungen wird das Sauerstoffatom durch zwei Bromatome ersetzt; das gebildete geminale Dibromid geht dann bei erhöhter Temperatur unter HBr-Abspaltung in das gewünschte Vinylbromid über. Mögliche Reaktionsmechanismen werden in Kapitel 2.7. diskutiert. Bei den meisten der untersuchten Systeme verlief die Reaktion des Phosphols mit der Carbonylverbindung zum geminalen Dibromid schneller als die Weiterreaktion zum Vinylbromid. Die Geschwindigkeit der HBr-Eliminierung erwies sich als stark substratabhängig und war nach zwei- bis dreistündigem Erwärmen abgeschlossen, wenn die dabei neu gebildete Doppelbindung in Konjugation zu einem aromatischen Ring stand (1,1-Dibrom-1-phenylethan zersetzt sich bereits bei Raumtemperatur unter Abspaltung von $\text{HBr}^{3,9,5}$). Aliphatische geminale Dibromide oder Verbindungen mit starker sterischer Hinderung erforderten im allgemeinen wesentlich längere Reaktionszeiten. Die Gefahr der im Gleichgewicht möglichen erneuten HBr-Addition^{9,6}, welche bei Vinylbromiden mit nicht-terminaler Doppelbindung zu umgelagerten Produkten führen kann, ließ sich durch Austreiben des freigewordenen Bromwasserstoffs aus der Reaktionsapparatur im Stickstoffstrom verringern, doch führte längeres Erhitzen der Reaktionsmischung zur Zersetzung des Bromolefins. Arbeitete man jedoch nach vollständigem Umsatz der Carbonylverbindung (erkennbar am Verschwinden der ^1H -NMR-Signale der Carbonylverbindung) sogleich auf und erwärmte danach die rohe Mischung von Vinyl- und Dibromid in wasserfreiem Dimethylformamid auf 120°C, ließ sich das Dibromid auf schonende Weise innerhalb von drei bis sechs Stunden in das Vinylbromid umwandeln. Bei 100°C konnte noch keine nennenswerte Eliminierung beobachtet werden; offenbar wird die HBr-Abspaltung erst mit dem bei 120°C langsam einsetzenden Zerfall des Lösungsmittels in Dimethylamin und Kohlenmonoxid möglich. Tatsächlich blieb der freigesetzte Bromwasserstoff gelöst. Auf diese Weise ließen sich 1-(1-Bromvinyl)-3,5-dimethylbenzol **2e**, 1-(1-Bromvinyl)-3-trifluormethylbenzol **2g**, 1-Brom-2-methyl-1-phenylprop-1-en **2j** und 2-Brom-3,3-dimethylbut-1-en **2q** in glatter Reaktion aus den entsprechenden Dibromiden erhalten.

Die geminalen Dibromide waren allenfalls bei der Umsetzung einiger aliphatischer Ketone (Pinakolon **1q**, 2,2-Dimethylpentan-3-on **1r**, Cyclopentanon **1w**) getrennt vom Vinylbromid isolierbar, wobei sie bei der Destillation des Rohproduktes als letzte Fraktion übergingen oder im Rückstand verblieben.

Als weitere Verfahren zur Dehydrobromierung der geminalen Dibromide wurden bei den Dibromiden **18** und **19** auch das Erwärmen in ethanolischer KOH, das Erwärmen von **18** in CCl_4 oder DMSO mit Kalium-tert-butylat, das Rühren von **20** mit $2n$ NaOH unter Phasentransferkatalyse, die Destillation von **19** über Chinolin sowie (in einem anderen Zusammenhang - s. Kapitel 4.) das Erhitzen mit Pyridin untersucht.

18192021

Lediglich die Destillation über Chinolin lieferte nennenswerte Mengen an Vinylbromid; die HBr-Abspaltung mit ethanolischer KOH verlief zwar ebenfalls erfolgreich, doch polymerisierten die Produkte aus unbekannten Gründen bei der Destillation. Die Behandlung von **18** mit Kalium-tert-butylat führte ebenso wie die versuchte Dehydrobromierung von **20** unter Phasentransferkatalyse nur in geringem Ausmaß zum gewünschten Vinylbromid.

α -Bromketone entstanden bei der Reaktion des Tribromphosphols mit Ketonen allenfalls in Spuren und ließen sich in einfacher Weise durch Filtration des in Petrolether gelösten Rohproduktes über basischem Aluminiumoxid entfernen. Eine Ausnahme bildete lediglich die Umsetzung von 9-Propionylantracen **1p**, bei der das Bromketon **21** trotz Filtration des in Petrolether gelösten Rohmaterials über basischem Al_2O_3 mit 41% Ausbeute als Hauptprodukt isoliert wurde. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß **21** erst nachträglich in größeren Mengen durch

Tabelle 2.2

Aus Carbonylverbindungen mit 2,2,2-Tribrombenzo-(1,3,2)-dioxaphosphol 15 dargestellte Bromolefine

Bromolefin	Edukt	Ausb. (% d.Th.)	Lit.-Ausb. ^a (% d.Th.)	Lit.- Verf.	Literatur
α -Bromstyrol 2a	Acetophenon 1a	≤ 89	31 ^b , 42 ^c	A, B	54, 73, 97, 100, 101
α -Brom-2-methylstyrol 2b	2-Methylacetophenon 1b	79	44	A	41
α -Brom-4-methylstyrol 2c	4-Methylacetophenon 1c	70	<45 ^d	A	80, 102, 103
α -Brom-2,6-dimethylstyrol 2d	2,6-Dimethylacetophenon 1d	60	<95 ^e	A	41, 104
α -Brom-3,5-dimethylstyrol 2e	3,5-Dimethylacetophenon 1e	28	91 (64) ^f	B	104
α -Brom-2,4,6-trimethylstyrol 2f	2,4,6-Trimethylacetophenon 1f	84	<58 ^d , 48 ^g	A	80
α -Brom-3-trifluormethylstyrol 2g	3-Trifluormethylacetophenon 1g	32	-- ^h	--	--
α -Brom-4-phenylstyrol 2h	4-Phenylacetophenon 1h	76	-- ^h	--	--
1-(1-Brompropenyl)-mesitylen 2i	2,4,6-Trimethylpropiofenon 1i	62 ^j	-- ^h	--	--
1-Brom-2-methyl-1-phenyl- prop-1-en 2j	Isobutyrophenon 1j	89	49	C	16
1-Brom-1-phenylbut-1-en 2l	Butyrophenon 1l	70	69 ^j	D	13
1-(1-Bromvinyl)-naphthalin 2m	1-Acetylnaphthalin 1m	≥ 62	-- ^h	--	--
1-(1-Brompropenyl)-naphthalin 2n	1-Propionynaphthalin 1n	33	-- ^h	--	--
9-(1-Bromvinyl)-anthracen 2o	9-Acetylanthracen 1o	49	<41 ^d	A	88
9-(1-Brompropenyl)-anthracen 2p	9-Propionylantracen 1p	-- ^k	-- ^h	--	--
2-Brom-3,3-dimethylbut-1-en 2q	Pinakolon 1q	54	>10 ^l , 36,	A, E	50, 105
3-Brom-2,2-dimethylpent-3-en 2r	2,2-Dimethylpentan-3-on 1r	53 (+5) ^q	-- ^h	--	-- ⁿ

2-Brom-3,3-dimethyl-1-phenyl- but-1-en 2s	56	--h	--	--
3,3-Dimethyl-1-phenyl- butan-2-on 2s				
β-Bromstyrol 2t	--	62	H	106
2,5-Dibrompent-2-en	93	--h	--	--
2-Bromhept-2-en 2v und	25 ^o , 12 ^p	--h	--	--
2-Bromhept-1-en	17 (+20) ^q	10	I	72, 101, 107
1-Bromcyclopenten 2w	40 (+12) ^q	<46 ^m , 35 ^r	F, G	49, 108
1-Bromcyclopenten 2w	46	"	"	"

Erläuterungen:

Literaturverfahren: A: Keton → Vinylchlorid → Acetylen → Vinylbromid. B: Olefin → 1,2-Dibromalkan → Vinylbromid. C: Carbinol → Olefin → Bromolefin. D: Carbinol → Olefin → 1,2-Dibromalkan → Bromolefin. E: Hydrazon → Bromolefin. F: Keton → Acetal → Dioxol → Bromolefin. G: Keton → Alkohol → Olefin → 1,2-Dibromalkan → Bromolefin. H: Zimtsäure → Zimtsäuredibromid → Bromolefin. I: Allylbromid → 1,2,3-Tribrompropan → 2,3-Dibrompropan → 2-Bromhept-1-en.

Bemerkungen: a) Gesamtausbeute über alle Stufen. b) Verfahren A. c) Verfahren B, Produkt enthält 10% β-Isomeres. d) keine Ausbeute in der letzten Stufe angegeben. e) Ausbeute in der letzten Stufe, keine Angaben für die 1. und 2. Stufe. f) Ausbeute für das rohe 7:3-Gemisch des α- und E-β-Isomeren, der Wert in Klammern ist die rechnerische Ausbeute des α-Isomeren. g) eigene Versuche. h) nicht literaturbekannt. i) korr. Ausbeute. j) nur E-Isomeres. k) s. Text. l) eigene Versuche nach Methode A (s. Kapitel 2.3. und experimenteller Teil); die Vorstufen sind literaturbekannt¹⁰⁹. m) keine Ausbeute für die erste Stufe. n) das 2-Brom-Isomere ist bekannt⁴⁸. o) E-Isomeres p) Z-Isomeres. q) Wert in Klammern: 1,1-Dibromid. r) Verfahren G.

Luftoxidation (vgl. hierzu Zit.^{9 7, 9 8}) des Bromolefins 2p bei der Umkristallisation entstanden war. Das Vorliegen eines Bromketons wurde durch IR, Elementaranalyse und durch den vollständigen H/D-Austausch des sauren α -Protons bei der Behandlung mit Natriummethanolat in Methanol-(OD) bei Raumtemperatur gesichert. Durch mehrtägige Behandlung mit verdünnter Ammoniak-Lösung bei Raumtemperatur ließ sich 21 nicht in das entsprechende Aminoketon überführen. Eine ähnliche Beobachtung mit Methylamin ist literaturbekannt^{9 9}.

In zahlreichen Versuchen konnte schließlich eine allgemein anwendbare, einstufige Synthesevorschrift zur regioselektiven Darstellung von Vinylbromiden aus Carbonylverbindungen erarbeitet werden. Die nach dieser Vorschrift dargestellten Vinylbromide sind in der Tabelle 2.2 zusammengefaßt.

Aus dieser Tabelle geht hervor, daß die erreichten Ausbeuten in der Regel höher liegen als die der Literaturverfahren; zu den drei Ausnahmen (2d, 2e und 2-Bromhept-1-en) sind jedoch einige ergänzende Bemerkungen angebracht:

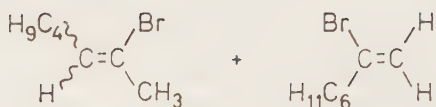
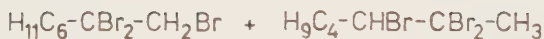
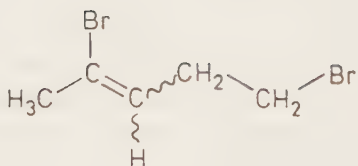
Bei der Synthese des 1-(1-Bromvinyl)-2,6-dimethylbenzols 2d aus dem Keton 1d über das Vinylchlorid^{4 1} und das Ethin^{4 1} ist nur die Ausbeute der letzten von drei Stufen angegeben^{1 0 4}; die tatsächliche Reinausbeute über alle Stufen dürfte wesentlich geringer sein. Das 1-(1-Bromvinyl)-3,5-dimethylbenzol 2e wurde in der Literatur durch Bromaddition an das Olefin 3e und HBr-Eliminierung erzeugt^{1 0 4}; die angegebene Ausbeute bezieht sich auf das rohe 7:3-Gemisch der beiden möglichen Konstitutionsisomeren, die gaschromatographisch getrennt wurden. Hinsichtlich der verwendeten Reinigungsmethode dürfte auch hier die Reinausbeute deutlich niedriger liegen.

2.4.2. Produkt- und Stereoselektivität

Aus unsymmetrischen Ketonen, die beidseitig enolisierbar sind, entstanden geminale Dibromide, bei deren Dehydrobromierung prinzipiell je nach Lage der gebildeten Doppelbindung eine Mischung konstitutionsisomerer Olefine entstehen kann. Die Anwendbarkeit der vorgestellten Reaktion wird dadurch etwas eingeschränkt.

Die Umsetzung von 2-Heptanon **1v** mit Tribromphosphol **15** sollte Aufschluß über die relativen Anteile der drei möglichen, isomeren Bromolefine **E-2v**, **Z-2v** und 2-Brom-hept-1-en geben. Die Hept-2-en-Isomere **E-** und **Z-2v** sowie das ebenfalls gebildete 2,2-Dibromheptan sind nicht literaturbekannt. Das prozentuale Produktverhältnis **E-2v** : **Z-2v** : 2-Brom-hept-1-en : 2,2-Dibromheptan betrug 34:16:23:27. Bei der Dehydrobromierung von 2,2-Dibromheptan entstand also unter den gegebenen Bedingungen bevorzugt das thermodynamisch stabilere, höhersubstituierte Olefin, nämlich 50% **E/Z-2v**. Durch Addition von Brom an die erhaltenen 2-Bromheptene im NMR-Versuch entstanden quantitativ die bisher unbekannten 1,2,2- und 2,2,3-Tribromheptane **22** und **23**, die aufgrund ihrer einfacheren ^1H -NMR-Spektren eine genauere Bestimmung des Verhältnisses der zugrundeliegenden 1- und 2-Hepten-Derivate erlaubten, als dies mit den Edukten selbst möglich gewesen wäre.

Bei der Behandlung von Cyclopropyl-methylketon **1u** mit Tribromphosphol entstand nicht das erwartete (1-Bromvinyl)-cyclopropan **2u**, sondern unter Ringöffnung **E/Z-2,5-Dibrom-pent-2-en 24**, was Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus zuließ (s. Kapitel 2.7.). Diese Ringöffnung ließ sich auch in Gegenwart eines großen Überschusses an CaCO_3 zum Binden des entstehenden Bromwasserstoffs nicht verhindern. Auch hier entstand bei der Dehydrobromierung des intermediär auftretenden 2,2,5-Tribrompentans vorwiegend das thermodynamisch stabilere höhersubstituierte Olefin **24**, 2,5-Dibrom-pent-1-en bildete sich dagegen nur in Spuren.

2v222324

Werden bei der Reaktion von Ketonen mit Tribromphosphor Bromolefine mit nicht-terminaler Doppelbindung gebildet, so entstehen in der Regel sowohl das E- als auch das Z-Isomere. Auch bei der Umsetzung von Aldehyden ist die Bildung beider Konfigurationsisomere stets gegeben. Allerdings weicht das experimentelle E/Z-Verhältnis manchmal stark von der berechneten¹¹⁰ Gleichgewichtsverteilung ab, wie die Tabelle 2.3 zeigt:

Tabelle 2.3

E/Z-Verhältnis der entsprechenden Bromolefine aus Tabelle 2.2

Bromolefin	E/Z-Verhältnis experimentell	E/Z-Verhältnis ber. im Gleichgewicht ¹¹⁰
1-Brom-1-(2,4,6-trimethylphenyl)- prop-1-en 2i	≈38 : 62	75 : 25
1-Brom-1-phenylbut-1-en 2l	9 : 91	14 : 86
1-(1-Brompropenyl)-naphthalin 2n	67 : 33	68 : 32
9-(1-Brompropenyl)-anthracen 2p	68 : 32	76 : 24
3-Brom-2,2-dimethylpent-3-en 2r	0 : 100 ^a	21 : 79
2-Brom-3,3-dimethyl-1-phenyl- but-1-en 2s	68 : 32	2 : 98
1-Brom-2-phenylethen 2t ^b	50 : 50	99 : 1
1-Brom-2-phenylethen 2t ^c	50 : 50	99 : 1
2-Bromhept-2-en 2v	68 : 32	69 : 31
2,5-Dibrompent-2-en 24	71 : 29	69 : 31

Bemerkungen:

a: s. Text. b: aus Phenylacetaldehyd. c: aus Phenylacetaldehyd-dimethylacetal.

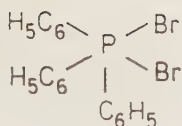
Ein Vergleich der berechneten und der experimentellen Werte zeigt im Rahmen der Meßgenauigkeit relativ gute Übereinstimmung für **2l**, **2n**, **2p**, **2v** und **24**; alle übrigen Werte differieren teilweise sehr stark. Besonders auffällig ist der Unterschied beim 3-Brom-2,2-dimethylpent-3-en **2r**, bei dem ausschließlich das Z-Isomere gebildet wurde, beim 2-Brom-3,3-dimethyl-1-phenyl-but-1-en **2s** und beim 1-Brom-2-phenylethen **2t**. Ein Grund für diese Abweichungen von der Gleichgewichtsverteilung konnte nicht gefunden werden.

An zwei Beispielen (**2l** und **2r**) wurde versucht, das erhaltene Produkt zur E/Z-Gleichgewichtsmischung zu isomerisieren. Mit Thiophenol oder Azo-bis-isobutyronitril als Katalysatoren reagierte das 1-Brom-1-phenylbut-1-en **2l** zwar zu einem durch NMR-Integration bestimmten Gleichgewichts-E/Z-Verhältnis von 12:88 (zur Startzeit 8:92), doch konnte die bestätigende Äquilibration von der anderen Seite her nicht durchgeführt werden, da eine entsprechende Isomerenmischung nicht zur Verfügung stand.

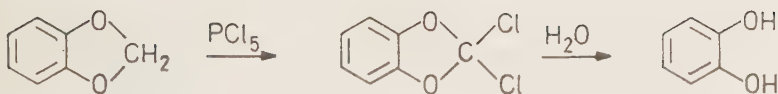
Bei der Synthese von 3-Brom-2,2-dimethylpent-3-en **2r** war stets nur ein Isomeres entstanden. Aus der Inkrementrechnung¹¹¹ für die ¹H-NMR-Verschiebung des olefinischen Protons ging die Konfiguration des vorliegenden Isomeren nur unsicher hervor: Für E berechnete man einen Wert von $\delta = 5.87$ ppm, für Z $\delta = 6.03$; der experimentelle Wert $\delta = 5.65$ sprach für das E-Isomere, während ein selektiv protonen-entkoppeltes ¹³C-NMR-Spektrum auf das Z-Isomere schließen ließ. Bei Entkopplung der Protonen der tert-Butyl-Gruppe ergab sich die ³J_{C,H}-Kopplung zwischen dem quartären C und dem olefinischen Proton zu 3 Hz. Dieser geringe Wert ist nur teilweise der tert-Alkyl-Substitution zuzuschreiben, wie der Vergleich mit den entsprechenden Kopplungskonstanten ³J_{C,H,trans} = 7.5 Hz und ³J_{C,H,cis} ≤ 2 Hz des 2-(Bromomethyliden)-1,1,3,3-tetramethylindan zeigt. Bei der Behandlung des isolierten **2r** mit Thiophenol oder Azo-bis-isobutyronitril sowie bei Bestrahlung (254 nm) wurde keine Isomerisierung beobachtet. Bei der versuchten thermischen Isomerisierung bei 80°C trat lediglich Zersetzung ein, die durch Zusatz einer katalytischen Menge Iod zur rascheren Isomerisierung nur beschleunigt wurde. Die Behandlung von **2r** mit Lithium-Metall in tert-Butanol lieferte nach einer längeren Induktionsperiode in stürmischer Reaktion neben anderen Verbindungen auch 2,2-Dimethylpent-3-en **3r**, dessen Konstitution mit der des eingesetzten Bromolefins identisch sein sollte. Leider ließ sie sich aus der NMR-Kopplungskonstante der olefinischen Protonen nicht ermitteln, da die entsprechenden Signale überlagert waren. Bei der Darstellung von **2r** über die Shapiro-Reaktion (s. Kapitel 4.) wurden beide Isomere im Verhältnis 3:4 erhalten; eine versuchte Isomerisierung dieses Materials mit Phenylsulfinsäure^{112,113} bei Raumtemperatur führte ebenfalls zu keiner signifikanten Änderung dieses Verhältnisses. Bei 80°C trat auch hier Zersetzung ein.

2.5. Umsetzung von Ethern und Acetalen mit Tribromphosphor 15

Der Etherspaltung kommt einige präparative Bedeutung zur Entfernung entsprechender Schutzgruppen, sowie bei der Umwandlung von Naturstoffen zu. Die Verwendung von Brønsted- oder Lewis-Säuren spielt hierbei eine tragende Rolle¹¹⁴, wobei u.a. auch Dibromtriphenylphosphoran **25**^{115,116} und Phosphortribromid zur Spaltung von Dialkylethern¹¹⁷ und Phosphorpentachlorid zur Umwandlung von Benzodioxolen **26** in Brenzkatechin-Derivate^{118,119} eingesetzt wurden.



25

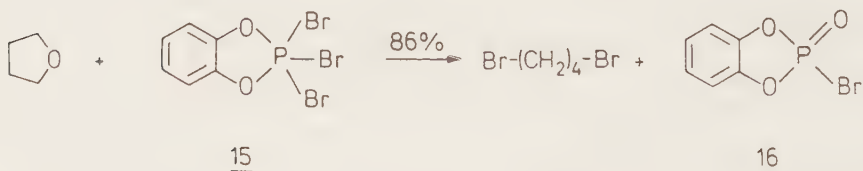


26

Abweichend von den meisten Spaltungsreaktionen an Ethern, bei denen eine Hydroxyl-Gruppe an einem der beiden Reste verbleibt, werden bei der Verwendung von **25** oder von PBr_3 beide Alkylreste bromiert. Eine entsprechende Reaktion von Dialkylethern, Enolethern und Acetalen mit dem Tribromphosphor **15** (oder Trichlorphosphor **12**) wurde bislang nicht untersucht, schien aber wegen der Ähnlichkeit von **15** und **25** große Aussichten auf Erfolg zu haben, zumal die Spaltung von Alkylestern mit **12** oder **15** zu Acyl- und Alkylhalogeniden bereits literaturbekannt^{8,5,9,1} ist. Darüberhinaus sollten mit dieser Reaktion Hinweise auf den Mechanismus der Umsetzung von **15** mit Sauerstoff-funktionellen Gruppen erhalten werden.

An Tetrahydrofuran, Diethylether, 1,2-Epoxypropan, 1,2-Epoxybutan und trans-d,l-2,3-Epoxybutan ließ sich die Verwendbarkeit von **15** zur Etherspaltung demonstrieren. Zur Absicherung des postulierten Reaktionsmechanismus bei der Ringöffnung der untersuchten Oxirane zu vicinalen Dibromiden wurde 1,2-Epoxybutan auch mit PBr_5 und trans-d,l-2,3-Epoxybutan mit Monobromphosphor **14** und PBr_3 umgesetzt. Weiterhin wurde Phenylacetaldehyd-dimethylacetal und Cyclopentanon-diethylacetal^{1,20} mit Tribromphosphor **15** zur Reaktion gebracht. Die entsprechende Umsetzung von n-Butylvinylether bzw. von 1-Ethoxy-cyclohexen sollte Hinweise auf den Reaktionsverlauf mit Acetalen geben.

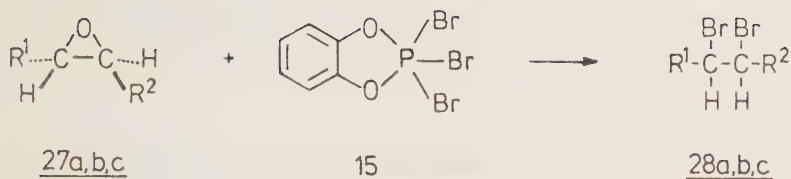
Tetrahydrofuran diente als Modellsubstanz für Dialkylether; bereits bei -5 bis -10°C setzte es sich in Chloroform nahezu quantitativ in stürmischer Reaktion mit einem Äquivalent Tribromphosphol zum 1,4-Dibrombutan um. Die analoge Spaltung von THF mit gasförmigem HBr erfordert dagegen Temperaturen bis ca. $150^{\circ}\text{C}^{121}$, die Umsetzung mit Dibromtriphenylphosphoran 25 in Chlorbenzol 8stündiges Erwärmen auf 65°C^{116} .



Die Behandlung einer Lösung von Diethylether und Monobromphosphol 14 mit Brom lieferte bei Raumtemperatur in sehr heftiger Reaktion ebenfalls das erwartete Ethylbromid. Eine Reaktion zwischen dem Monobromphosphol selbst und dem Ether konnte bei dieser Variante nicht festgestellt werden. Corey und Anderson benutzten bei der Veresterung von Monochlorphosphol 11 mit aliphatischen Alkoholen als Lösungsmittel Diethylether/Pyridin⁸⁴; auch sie beobachteten keine Solvolyse des Monochlorphosphols. Sie setzten jedoch die so erhaltenen Brenzkatechylester der Phosphorigen Säure in Methylenchlorid mit Iod um und erhielten so Alkyljodide.

Es sollte demnach auch möglich zu sein, Dialkylether mit Monochlor- oder Monobromphosphol und Iod zu Alkyljodiden zu spalten. Als leichter bewegliche Gruppe sollte bei dieser Reaktion hauptsächlich das schwerere Halogen übertragen werden; aus Zeitgründen mußte jedoch auf eine experimentelle Bestätigung verzichtet werden.

Auch Oxirane ließen sich mit Erfolg zu den entsprechenden vicinalen Dibromiden spalten: Im NMR-Versuch konnten 1,2-Epoxypropan 27a und 1,2-Epoxybutan 27b zu 1,2-Dibrompropan 28a und -butan 28b umgesetzt werden. Wegen der schwer kontrollierbaren Reaktionsbedingungen des NMR-Versuchs enthielt 28a eine Reihe von Verunreinigungen.



27,28	R ¹	R ²
a	CH ₃	H
b	C ₂ H ₅	H
c	CH ₃	CH ₃

Besonders überraschend war das Ergebnis der präparativen Umsetzung von trans-d,1-2,3-Epoxybutan **27c** mit einem Äquivalent **15**: hierbei wurde ausschließlich meso-2,3-Dibrombutan **28c** gebildet. Die Rückschlüsse aus dieser Selektivität auf den Mechanismus der Umsetzung von **15** mit Oxiranen werden in Kapitel 2.7. näher erörtert. Alle untersuchten Oxirane wurden in Chloroform in rascher exothermer Reaktion geöffnet, während eine gesättigte Lösung von PBr₅ mit 1,2-Epoxybutan **27b** unter sonst gleichen Bedingungen nicht reagierte.

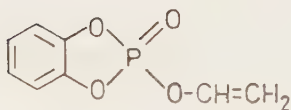
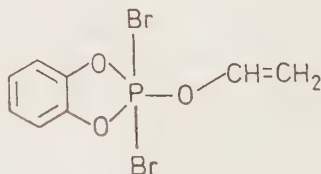
Die glatte Bildung der gewünschten Bromderivate aus Carbonylverbindungen, Dialkylethern und Oxiranen legte den Gedanken nahe, Vinylbromide auch aus Acetalen enolisierbarer Carbonylverbindungen herzustellen. Tatsächlich lieferte Cyclopentanon-diethylacetal in Chloroform das erwartete Bromolefin **2w**, wie bereits in Kapitel 2.4. vorweggenommen (s. Tabelle 2.2). Überraschenderweise konnte hierbei aber zu keinem Zeitpunkt das bei der Umsetzung von Carbonylverbindungen stets gefundene geminale Dibromid nachgewiesen werden. Während aus Cyclopentanon neben 1-Bromcyclopenten **2w** auch 1,1-Dibromcyclopentan in einer Reinausbeute von 12% gewonnen wurde, lieferte das Acetal nur das Bromolefin **2w**.

Weder bei der Umsetzung von Phenylacetaldehyd **1t** noch bei der von Phenylacetaldehyd-dimethylacetal mit **15** konnte E,Z-β-Bromstyrol **2t** mit Sicherheit nachgewiesen werden. Statt dessen entstanden eine Reihe nicht weiter untersuchter olefinischer Verbindungen. Angesichts der Reaktivität des Phenylacetaldehyds war der hohe Anteil an unerwünschten Produkten nicht verwunderlich. In der Reaktionslösung des Aldehyds wurde jedoch (vermutlich) 1,1-Dibrom-2-phenylethan

gefunden ($\delta = 5.53$ und 3.45 ppm), das aus dem Acetal nicht entstand. Sowohl beim Phenylacetaldehyd als auch bei seinem Acetal trat im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung eine unbekannte Verbindung mit Dublett bei $\delta = 3.45$ ppm und einer Kopplungskonstante von 4 Hz auf, für die keine plausible Struktur gefunden wurde.

Aufgrund dieser unterschiedlichen Produktverteilung bei der Verwendung von Acetalen und von Carbonylverbindungen, insbesondere der bei Acetalen fehlenden Bildung von geminalem Dibromid, ist anzunehmen, daß die Reaktion von **15** mit Acetalen etwas anders verläuft. Die Spaltung des Acetals durch den anwesenden Bromwasserstoff ist ebenso auszuschließen wie eine Reaktion an beiden Alkoxy-Gruppen, da dies jeweils zum Dibromid hätte führen müssen, welches aber nicht beobachtet wurde.

Um die Reaktion der Acetale mit Tribrom-benzo-dioxaphosphol **15** auf das Auftreten eines Enolethers als mögliche Zwischenstufe zu prüfen, setzte ich auch den n-Butylvinylether unter gleichen Bedingungen ein und erhielt zwar n-Butylbromid, aber kein Vinylbromid oder 1,1-Dibromethan. Vermutlich waren bei der Reaktion Vinylester wie **29** oder **30** entstanden, die nicht zum Vinylbromid weiterreagierten, sondern bei der Hydrolyse der Reaktionslösung Acetaldehyd freisetzten. Durch geeignete apparative Maßnahmen (geschlossene Apparatur mit Überdruckventil, Destillation in eine auf -78°C gekühlte Vorlage) wurde sichergestellt, daß evtl. gebildetes Vinylbromid (Sdp. 16°C) nicht verloren gehen konnte. Überdies entstanden bei dieser Umsetzung stets eine Vielzahl undefinierter Nebenprodukte, die bei der Reaktion von Acetalen mit **15** nicht aufgetreten waren.

2930

Eine genauere Diskussion des Reaktionsverlaufs von **15** mit Acetalen befindet sich in Kapitel 2.7.. Eine ähnliche Reaktion, bei der α -unverzweigte Acetale nach Um-

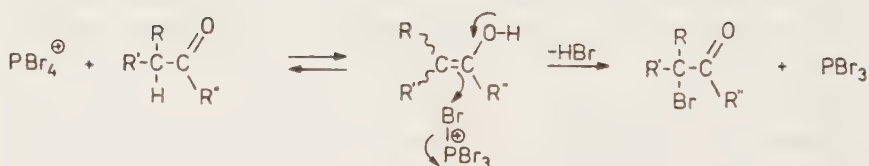
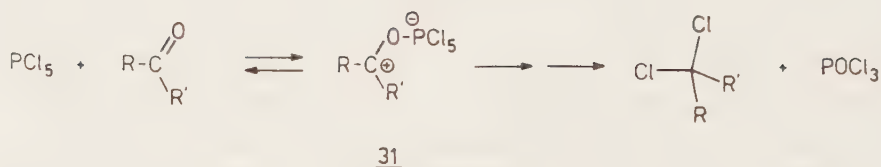
etherung in Benzodioxole mit BBr_3 in geminale Dibromide überführt werden, wurde kürzlich von E.Napolitano und Mitarbeiter veröffentlicht⁴⁹.

2.6. Zur Struktur des 2,2,2-Tribrom-benzo-(1,3,2)-dioxaphosphols 15 in Lösung

Bei der Reaktion von 15 mit enolisierbaren Aldehyden oder Ketonen überrascht zunächst die fehlende oder nur untergeordnete Bildung einer α -Bromcarbonylverbindung, die bei der analogen Umsetzung mit Phosphorpentabromid oder Phosphordibromidtrichlorid als Hauptprodukt erhalten wird. Statt dessen wird wie mit Phosphorpentachlorid über ein geminales Dihalogenid das Vinylhalogenid gewonnen. Es liegt nahe, die Gründe hierfür in der Struktur des verwendeten Agens zu suchen.

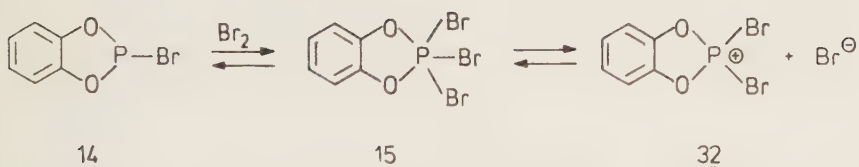
In unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol oder Ethylenbromid liegt PCl_5 in trigonalbipyramidaler Form vor^{122,123}. Die apikalen Chloratome sind dabei deutlich schwächer gebunden als die äquatorialen. Dies kommt in der um 0.1 Å größeren Bindungslänge von 2.12 Å gegenüber 2.02 Å¹²⁴ und in der höheren negativen Partialladung von -0.27 gegenüber -0.12 zum Ausdruck; die Werte für die Partialladungen stammen aus eigenen MNDO-Rechnungen. Die hierbei ebenfalls ermittelten Bindungslängen betragen 2.11 und 2.03 Å. Trotz der schwächeren Bindung der apikalen Chloratome ist PCl_5 auch bei 200°C erst zum Teil in PCl_3 und Chlor dissoziiert¹²³. Die größeren Bromatome kann Phosphor jedoch nur bis zur Koordinationszahl 4 binden; PBr_5 liegt deshalb im Festkörper und in polaren Lösungsmitteln ionisch als $\text{PBr}_4^+ \text{Br}^-$ vor, in unpolaren Lösungsmitteln zerfällt es in Umkehrung der Bildungsreaktion in PBr_3 und Brom. Bereits bei 35°C ist PBr_5 in Benzol vollständig¹²⁵, in CCl_4 oder Ethylenchlorid weitgehend¹²⁶ dissoziiert.

Bei der Reaktion von PCl_5 mit Carbonylverbindungen kommt es wohl zunächst zur Bildung des zwitterionischen Komplexes 31, der durch sukzessive Substitution am ehemaligen Carbonyl-Kohlenstoffatom schließlich in ein geminales Dichlorid und POCl_3 übergeht. Mit PBr_4^+ oder freiem Brom wird dagegen in rascher Reaktion eine α -Bromcarbonylverbindung gebildet.



2,2,2-Tribrom-benzo-[1,3,2]-dioxaphosphol **15** muß unter den Bedingungen der Umsetzung mit Carbonylverbindungen ebenfalls undissoziiert vorliegen, um die meist fehlende Bildung einer Bromcarbonylverbindung erklären zu können. Aufgrund der Tatsache, daß **15** im ^{31}P -NMR nur ein Signal bei -189.0 ± 1.0 ppm liefert (heutige Vorzeichenkonvention; ein zweites Signal in diesem Bereich stammt von einer polymeren Modifikation, bei der jeweils zwei Brenzcatechyl-Einheiten über eine PBr_3 -Brücke verknüpft sind), vertraten auch Fluck, Gross, Binder und Glöde die Ansicht, daß **15** bei Raumtemperatur nicht dissoziiert^{9,3}. Die Evidenz, die das ^{31}P -NMR-Spektrum für die undissoziierte Struktur von **15** liefert, ist nicht zu unterschätzen, da nun zumindest eine rasche Gleichgewichtseinstellung gemäß Schema 2.3 aufgrund der beobachteten chemischen Verschiebung auszuschließen ist (**14**: +195 ppm). Diese rasche Gleichgewichtseinstellung würde zu einem koaleszierenden Signal führen, dessen chemische Verschiebung nicht mit dem beobachteten Wert in Übereinstimmung stünde. Andererseits werden die Spezies **14** oder **32** im NMR-Spektrum nicht erfasst, wenn ihre Konzentration sehr gering ist; die Schlußfolgerungen der oben erwähnten Autoren waren im Hinblick auf diese Tatsache sicher etwas voreilig.

Schema 2.3:



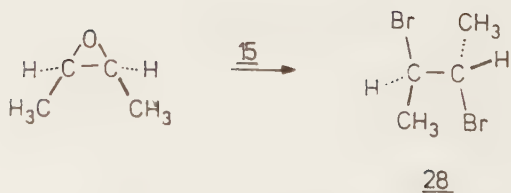
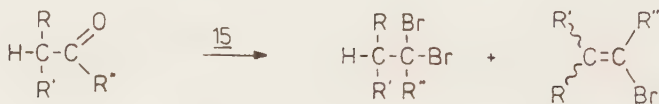
Aufgrund der hohen Selektivität, mit der bei der Reaktion von enolisierbaren Ketonen mit 15 die entsprechenden Vinylbromide entstehen, kann nun eine ins Gewicht fallende Dissoziation gemäß Schema 2.3 jedoch mit großer Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden, da anderenfalls das freie Brom bzw. das Phosphoniumsalz 32 bei dieser Umsetzung das Bromketon bilden würden. Auf diese Weise würde das Gleichgewicht ständig gestört und das Bromketon entstünde als Hauptprodukt - es wird immerhin mehrere Stunden zum Sieden erhitzt, wobei katalytisch wirkender Bromwasserstoff freigesetzt wird.

2.7. Mechanistische Überlegungen zur Umsetzung von Sauerstoff-Verbindungen mit 2,2,2-Tribrom-benzo-{1,3,2}-dioxaphosphol

Zum Entwurf vernünftiger Reaktionsmechanismen wurden die im Schema 2.4 gezeigten experimentellen Beobachtungen herangezogen:

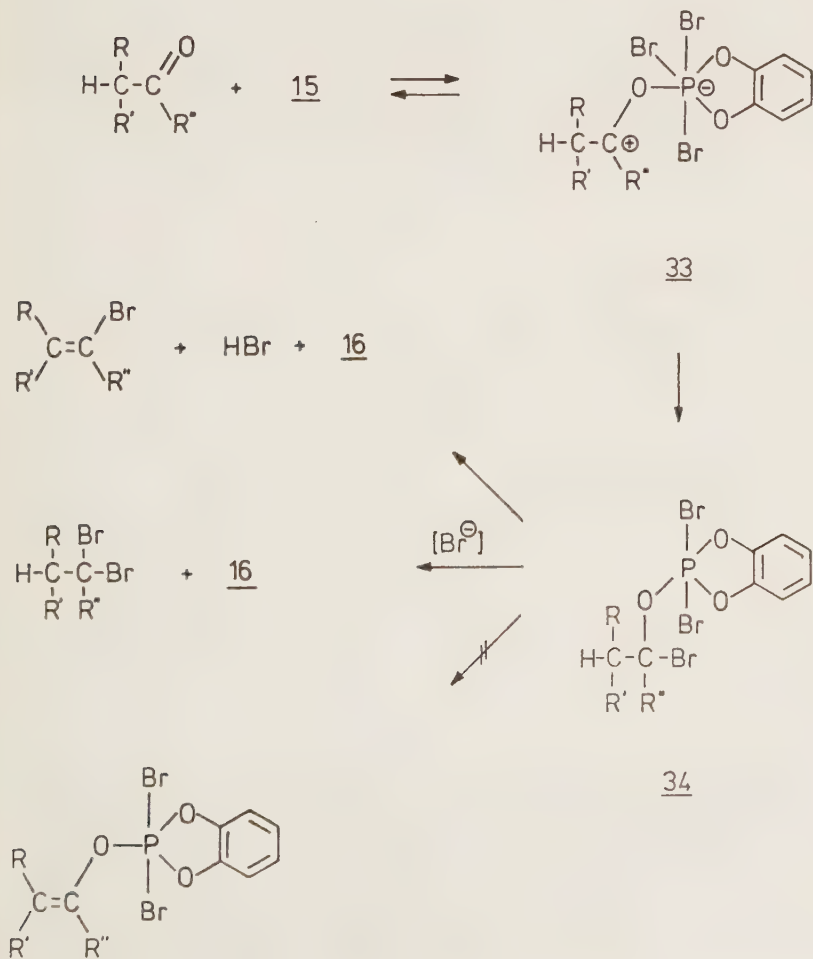
- Mit Ketonen oder Aldehyden wurde mit 15 neben der regioselektiven Bildung der Vinylbromide stets auch das Auftreten eines geminalen Dibromids beobachtet. Mit Acetalen unterblieb diese Dibromidbildung. In der Regel entstanden keine oder nur geringe Mengen an α -Bromcarbonylverbindung.
- Die Umsetzung des Cyclopropylmethylketons 1u mit 15 lieferte unter Ringöffnung 2,5-Dibrompent-2-en 24, und zwar auch in Gegenwart eines großen Überschusses an CaCO₃.
- Dialkylether wurden zu Alkylbromiden gespalten; cyclische Ether gingen dabei in α,ω -Dibromalkane über. Bei der Behandlung von trans-2,3-Epoxybutan mit 15 entstand ausschließlich meso-2,3-Dibrombutan 28c. Vinylether reagierten nicht zum Vinylbromid.

Schema 2.4: Übersicht über die Reaktionen von Tribromphosphol **15** mit Sauerstoff-Verbindungen



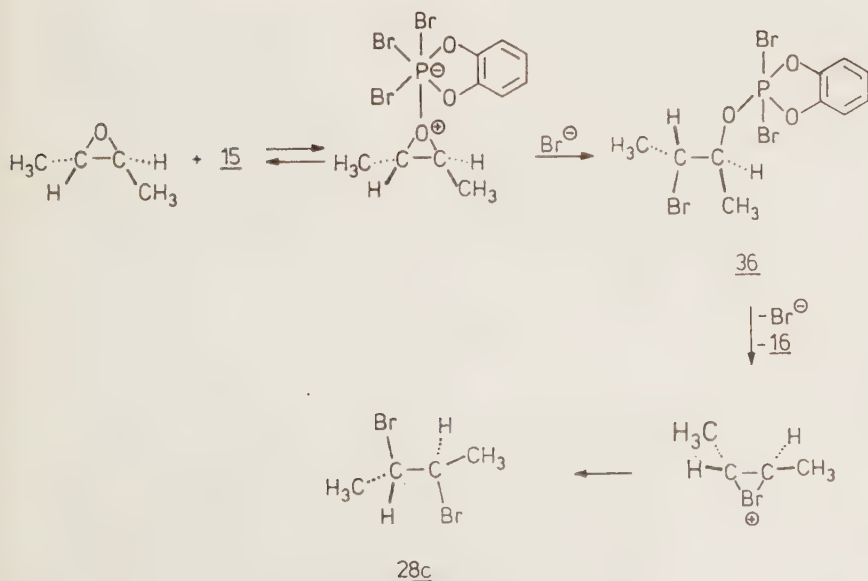
Zur Erklärung nehme ich im Schema 2.5 einen Angriff des Trihalogenphosphols an der Carbonylfunktion an, wobei sich wegen der hohen Affinität von Phosphor zu Sauerstoff der zwitterionische Übergangskomplex **33** bildet. Die Deprotonierung von **34** zum Vinylester würde wohl kaum zu den beobachteten Produkten führen, da bei der Umsetzung von n-Butyl-vinylether mit **15** kein Vinylbromid entstand.

Schema 2.5



Die Öffnung der Oxirane verläuft stereoselektiv, wie die ausschließliche Bildung von meso-2,3-Dibrombutan **28c** aus trans-2,3-Epoxybutan zeigt. Aus dieser Stereoselektivität folgt, daß eine der Bromidsubstitutionen unter Retention der Konfiguration (z.B. durch zwei Inversionsschritte) und eine zweite unter Inversion eintrat. Alle mir bekannten Literaturbeispiele zur Öffnung von Oxiranen (zu diesem Thema sind eine Reihe von Sammel-Referaten erschienen^{1,2,7,12,8}) laufen dagegen unter zweimaliger Inversion, unter zweimaliger Retention oder im S_N1 -Mechanismus unter Racemisierung ab.

Auch hier besteht der erste Schritt sicherlich in einem Angriff des Phosphoratoms an den Oxiran-Sauerstoff. Vermutlich wird das dabei gebildete Zwitterion durch katalytische Mengen an Bromidionen zur Verbindung **36** geöffnet, die unter Abspaltung von **16** in ein Bromonium-Ion übergeht. Durch nochmalige Substitution wird **28c** gebildet. Da die nötigen Bromid-Ionen erst während der Reaktion freigesetzt werden, ist deren Konzentration so niedrig, daß die konkurrierende Substitution von **36** durch externe Bromid-Ionen zum d,l-2,3-Dibrombutan nicht beobachtet wird.

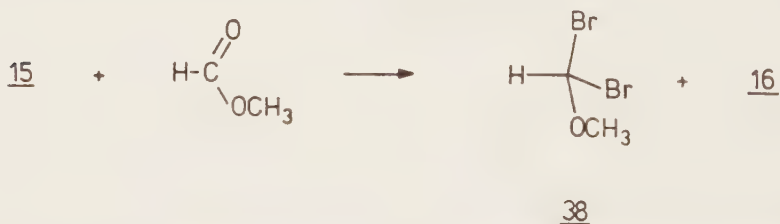


Könnte das Tribromphosphol **15** entgegen der früheren Diskussion (s. Kapitel 2.6.) doch geringfügig in Monobromphosphol **14** und Brom dissoziieren, so käme auch eine Deoxygenierung des Epoxids durch **14** zum Olefin in Frage, wobei gleichzeitig das Brenzcatechylphosphoroxibromid **16** entstünde. Derartige Deoxygenierungen sind beispielsweise mit Triphenylphosphin bekannt. Mit dem dissoziierten Brom könnte das so gebildete trans-But-2-en dann das tatsächlich beobachtete meso-2,3-Dibrombutan **28c** bilden. Zur Widerlegung dieser Möglichkeit wurde das trans-2,3-Epoxybutan **27c** im NMR-Versuch mit Monobromphosphol **14** umgesetzt. Die exotherme Reaktion führte in ungeklärtem Verlauf entweder zu mindestens 2 symmetrisch substituierten Butan-Derivaten im Verhältnis 1:1 oder zu einem an der 2- und 3-Position verschieden substituierten Butan. Es wurden jedoch weder 2-Buten noch Butadien gebildet, wie der ^1H -NMR-Vergleich mit publizierten Daten zeigte^{129,130}, womit der alternative Mechanismus hinfällig wird. Auch die Verwendung von PBr_3 anstelle des Monobromphosphols ergab wieder zwei bis vier verschiedene, nicht näher untersuchte Verbindungen, aber weder 2-Buten noch Butadien.

Die Umsetzung von Acetalen muß in einleitender Etherspaltung zu **37** und Brenzcatechylphosphoroxibromid **16** führen.

Die Bildung des geminalen Dibromids wurde (aus kinetischen Gründen?) bei der Umsetzung von Acetalen nicht beobachtet. Da die Reaktion bereits mit einem Äquivalent Tribromphosphol **15** quantitativ verlief, ist es am wahrscheinlichsten, daß zunächst der α -Bromether **37** entstand (die Etherspaltung mit **15** verläuft sehr rasch, vgl. Kapitel 2.5.), der dann unter sauer katalysierter Eliminierung von Alkohol direkt in das Vinylbromid überging. Der abgespaltene Alkohol wird durch Reaktion mit Brenzcatechylphosphoroxibromid aus dem Gleichgewicht entfernt, wobei jeweils ein weiteres katalytisch wirkendes HBr -Äquivalent freigesetzt wird.

brommethoxymethans **38** wurden dagegen bislang nur sehr spärlich untersucht. Seit der ersten Beschreibung dieser Substanz durch U. Karsch und H. Groß^{9,10} im Jahre 1965 war ihre Verwendung Gegenstand von insgesamt nur 15 Arbeiten und beschränkte sich auf die Spaltung von Estern, vor allem von acetylierten Zuckern (s. z.B. Zitat^{1,3,2}). Ich untersuchte daher auch die Eignung des Dibrommethoxymethans **38** zur Synthese von Vinylbromiden aus Ketonen und zur Ringöffnung von Oxiranen. Dieses Reagens sollte nicht nur selektiver als das Tribromphosphol **15** sein; es besitzt gegenüber **15** auch den großen Vorteil, daß es ebenso wie sein Reaktionsprodukt Methylformiat leicht flüchtig ist und nach beendeter Umsetzung schonend abdestilliert werden kann. Dies sollte sich bei der Synthese derjenigen Vinylbromide bewähren, die sich bei der Aufarbeitung nach der Phosphol-Reaktion zersetzen, wie z.B. 1-Brom-1-(4-methylphenyl)ethen **2c** und 1-Brom-1-(9-anthryl)ethen oder -propen **2o** bzw. **2p**.



Die Synthese des Dibrommethoxymethans **38** aus Methylformiat und Tribromphosphol **15** folgte im wesentlichen der Methode zur entsprechenden Umsetzung von Ketonen. Wie bei **15** wurden die Herstellung und alle weiteren Umsetzungen von **38** in ethanolfreiem Chloroform vorgenommen. Im NMR-Versuch war die Umsetzung bereits nach ca. 15 Minuten bei -78°C und 10 Minuten bei Raumtemperatur abgeschlossen. Das Produkt ist zersetzlich und hydrolyseempfindlich. Im Kühlschrank war es im Gemisch mit ca. 33 mol-% Chloroform unter Argon etwa drei Monate unzersetzt haltbar, dahingegen spaltete die Reinsubstanz **38** bei Raumtemperatur unter Argon innerhalb von 14 Tagen im Dunklen soviel Bromwasserstoff ab, daß die Flasche gesprengt wurde.

Vorversuche mit o-Methylacetophenon **1b** oder 9-Propionylantracen **1p** im NMR-Maßstab zeigten, daß die Bedingungen, unter denen die Reaktion mit **38** einsetzt, stark substratabhängig sind: Während mit o-Methylacetophenon in Chloroform bereits nach 45 Minuten bei Raumtemperatur das erwartete 2-(1-Bromvinyl)-toluol **1b** deutlich erkennbar war und durch 0,5-minütiges Erhitzen auf dem Dampfbad wesentlich zunahm, war mit 9-Propionylantracen unter gleichen Bedingungen kei-

ne Reaktion nachzuweisen. Im präparativen Ansatz mit **1p** war auch nach 9stündigem Sieden noch keinerlei Umsatz eingetreten. Erst nachdem man das Lösungsmittel abdestilliert und den Rückstand weitere 16 Stunden zum Rückfluß erhitzt hatte, war das gewünschte 9-(1-Brom-propenyl)-anthracen **2p**, aber weder das geminale Dibromid noch das Bromketon **21** (!) entstanden. Beim anschließenden Reinigungsversuch durch Chromatographie an basischem Aluminiumoxid mit Petrol-ether-Methylenchlorid dehydrobromierte ein Teil des Produktes zum 1-(9-Anthryl)-propin. Das E/Z-Verhältnis änderte sich hierbei von ca. 28:72 (berechnet¹¹⁰: 76:24) im Rohprodukt auf ca. 63:37; das Alkin war also überwiegend aus dem Z-Isomeren entstanden. Alle Fraktionen zeigten bereits bei diffusum Tageslicht kräftige blauviolette Fluoreszenz. Bei der nachfolgenden Destillation änderte sich zwar das E/Z-Verhältnis nicht mehr, doch ließ sich das Alkin auch nicht abtrennen.

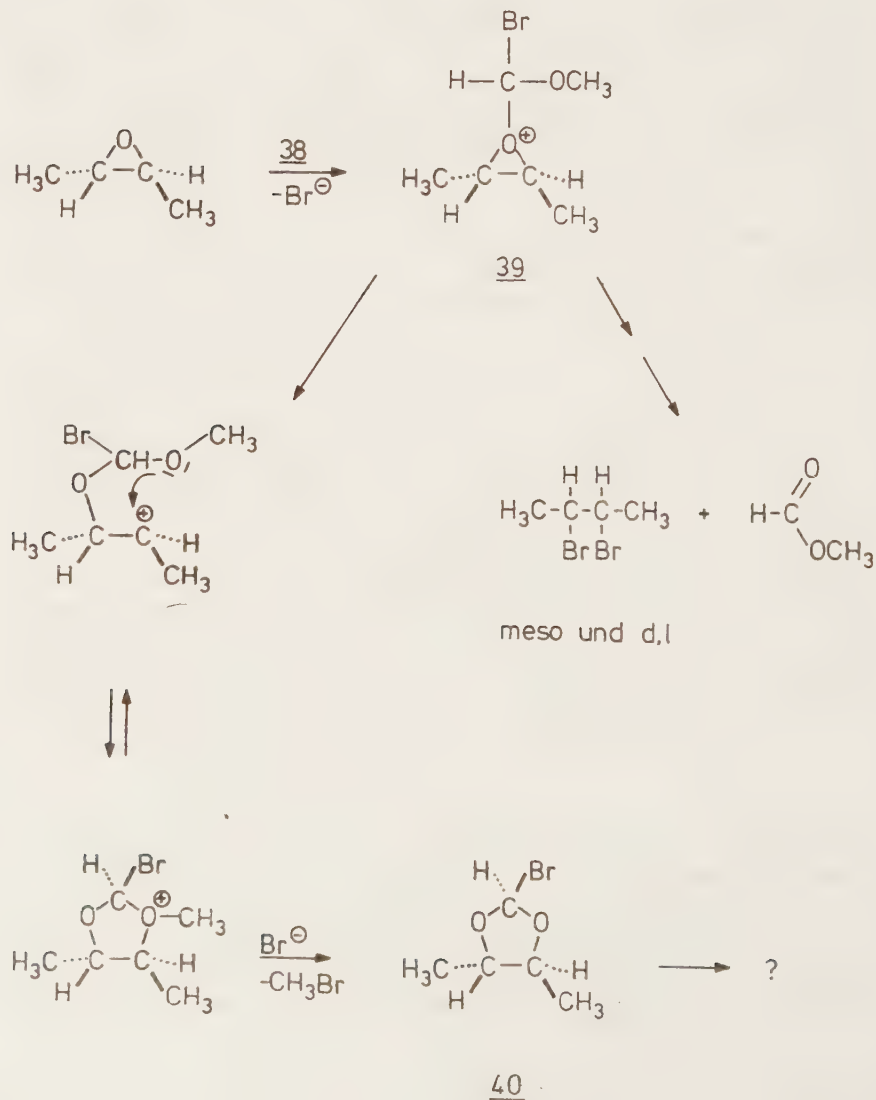
Das sterisch anscheinend weniger behinderte 4-Methylacetophenon **1c** setzte sich dagegen in Chloroform innerhalb von acht Stunden mit einer Reinausbeute von 79% d.Th. zum 4-(1-Bromvinyl)-toluol **2c** um. Auch hier entstanden weder Dibromid noch Bromketon, und das Vinylbromid konnte durch einfache Destillation der Reaktionsmischung isoliert werden.

Diese beiden präparativen Beispiele demonstrierten die prinzipielle Verwendbarkeit des Dibrommethoxymethans **38** zur einstufigen Vinylbromid-Synthese. Von Vorteil gegenüber der Phosphol-Methode (s. Kapitel 2.4.) sind die einfachere und schonendere Aufarbeitung durch Destillation, was dieses Verfahren insbesondere für (hydrolyse-)empfindliche Bromolefine geeignet macht, und die fehlende Bildung von Nebenprodukten wie Dibromid oder Bromketon. Nachteilig sind die u.U. nötigen verschärften Reaktionsbedingungen, die jedoch zukünftig durch ein höhersiedendes Lösungsmittel (Ethylenchlorid, Tetrachlorethylen oder andere Chlorkohlenwasserstoffe), sowie durch Zusatz von Lewis-Säuren wie AlBr_3 oder ZnBr_2 ¹³² als Katalysator gemildert werden können.

2.9. Reaktion von Dibrommethoxymethan mit Oxiranen

Zum Reaktivitätsvergleich von Tribromphosphol **15** und Dibrommethoxymethan **38** wurde auch die Umsetzung mit trans-2,3-Epoxybutan **27c** herangezogen, die mit **15** ausschließlich das meso-2,3-Dibrombutan **28c** geliefert hatte (s. Kapitel 2.5. und 2.7.). Im Gegensatz zu der auch bei tiefer Temperatur stürmisch verlaufenden Reaktion mit Tribromphosphol war die Umsetzung mit Dibrommethoxymethan im

NMR-Versuch erst nach drei Tagen bei Raumtemperatur abgeschlossen; neben Methylformiat waren dabei mindestens vier neue Verbindungen entstanden, nämlich d,l-2,3-Dibrombutan, meso-2,3-Dibrombutan **28c**, Methylbromid und ein weiteres symmetrisch 2,3-substituiertes Butan, bei dem es sich möglicherweise um ein Folgeprodukt des Dioxolans **40** handelte. Diese wurden vermutlich auf folgendem Weg gebildet:



Da bei der Bildung des Oxonium-Ions **39** die äquivalente Menge an Bromid-Ionen frei wird, eröffnet sich hierbei im Gegensatz zur Umsetzung mit **15** auch die Möglichkeit zur S_N2 -Spaltung in Konkurrenz mit dem dortigen Weg über ein Bromonium-Ion; damit wird die Bildung der beiden diastereomeren 2,3-Dibrombutane leicht verständlich. Bei der unbekannten Verbindung handelte es sich nicht um das Dioxolan **40**, da sie auch nach Zusatz von Wasser noch nachgewiesen werden konnte und das ^1H -NMR-Spektrum nicht mit der Struktur von **40** konsistent war. Beim Erhitzen trat eine weitere Verbindung auf, deren Bildung bei Raumtemperatur reversibel war und für die ebenfalls keine plausible Struktur gefunden wurde; sie konnte auch nach Hydrolyse der Reaktionsmischung reversibel durch Erhitzen erzeugt werden.

Der Versuch der Oxiranspaltung mit Dibrommethoxymethan lieferte also nicht das eindeutige Ergebnis der entsprechenden Reaktion mit Tribromphosphol und ist präparativ wertlos. Mit dem strukturell ähnlichen Bromoform reagierte 2,3-Epoxybutan auch bei mehrstündigem Erhitzen nicht.

3.0. Synthesen von Vinylolithiumverbindungen

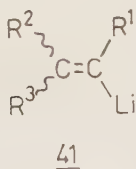
Allgemeine Bemerkungen

Die überwiegende Mehrzahl der Veröffentlichungen über lithiierte Olefine setzt sich nur mit präparativen Aspekten auseinander. In der vorliegenden Arbeit wurde kein Wert auf die möglichen Anwendungen von Lithioolefinen gelegt, sondern der Versuch unternommen, eine Reihe von Vinylolithiumverbindungen zu isolieren (s. Tabelle 3.1) und NMR-spektroskopisch zu charakterisieren.

Die ältesten Darstellungsmethoden für Vinylolithiumverbindungen gingen von Vinylhalogeniden (Halogen = Cl, Br oder dem weniger gebräuchlichen I) oder Vinylstanananen aus, wobei die Metallierung zunächst mit Lithiummetall, wegen der dabei erzielten unbefriedigenden Ausbeuten aber später durch Halogen/Metallaustausch mit Alkylolithiumderivaten durchgeführt wurde^{1 3 3-1 3 7}. Vinylbromide stellten sich als besonders geeignete Ausgangssubstanzen heraus^{1 3 6}, wohingegen Chlorolefine zu schlechteren Resultaten führten. In eigenen Versuchen reagierte 1-Chlor-1-(2,4,6-trimethylphenyl)-ethen (9b) in Ether auch nach mehrstündiger Einwirkung von Ultraschall nicht mit überschüssigem Lithium. α -Chlorstyrol bildete in Hexan nicht einmal mit *n*-Butyllithium die gewünschte Vinylolithiumverbindung, die Bildung des Phenylacetylids durch HCl-Eliminierung blieb zweifelhaft. Neuere Spezialmethoden zur Darstellung von Vinylolithiumverbindungen sind die Addition von Lithiumorganen an Alkine^{1 3 8} und die Varianten der Shapiro-Reaktion^{2 8-3 2} (s. Kapitel 4.). Die direkte Metallierung von Olefinen durch H/Li-Austausch ist in der Regel auf Verbindungen mit acidifizierendem α -Substituenten beschränkt^{1 3 9}. Allerdings können auch Vinylbromide in unerwünschter Konkurrenzreaktion zum Halogen-Metallaustausch an der α - (wenn $R^1 = H$) oder β -Position deprotoniert werden, wobei dann Carbenoide bzw. Acetylide als Nebenprodukte beobachtet werden^{2 0, 4 0}. Besonders ausgeprägt tritt dies mit Bromolefinen bei der Verwendung von THF oder anderen Ethern als Lösungsmittel auf und läßt sich dann allenfalls bei Temperaturen unterhalb von -110°C (evtl. unter Verwendung von Trapp-Mischung^{1 4 0} als Lösungsmittel) zugunsten der Bildung der gewünschten Vinylolithiumverbindung zurückdrängen^{4 0, 1 4 1}.

Als weitere, ebenfalls unerwünschte Nebenreaktion tritt bei der Darstellung der Lithiumolefine aus Vinylbromiden mit Alkylolithium in Ethern die Kupplung bereits gebildeter Vinylolithiumverbindung mit dem gleichzeitig entstehenden Alkylbromid ein. Diese Kupplung kann meistens durch Verwendung von 2 Äquivalenten *tert*-Butyllithium als Base vermieden werden; in diesem Fall reagiert das entstehende *tert*-Butylbromid mit einem weiteren Äquivalent *tert*-Butyllithium zu Isobutan, Iso-

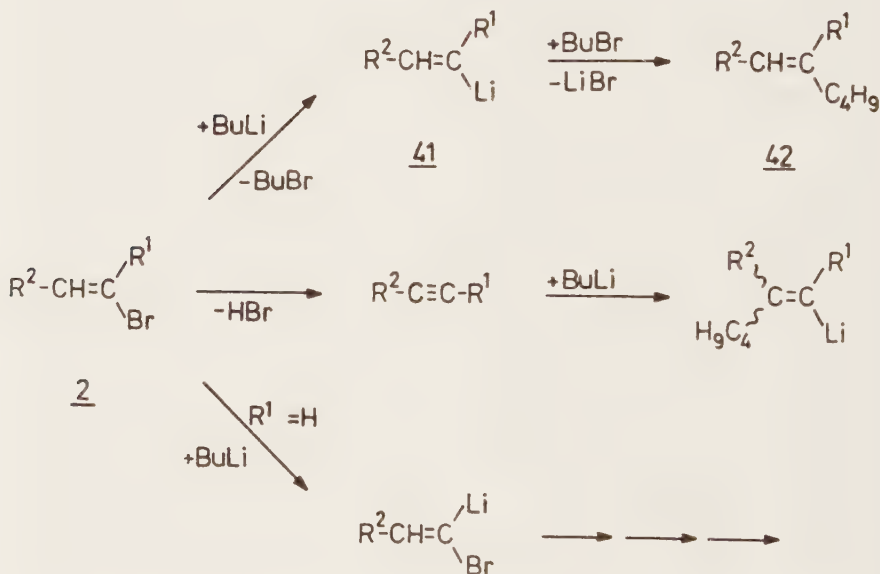
Tabelle 3.1: Vinylolithiumverbindungen 41



41	R ¹	R ²	R ³	Edukt
a	Phenyl	H	H	*)
b	2-Methylphenyl	H	H	2b
c	4-Methylphenyl	H	H	2c
d	2,6-Dimethylphenyl	H	H	2d
e	3,5-Dimethylphenyl	H	H	2e
f	2,4,6-Trimethylphenyl	H	H	2f
g	3-Trifluormethylphenyl	H	H	2g
h	4-Biphenyl	H	H	2h
i	2,4,6-Trimethylphenyl	CH ₃	H	2i
j	Phenyl	CH ₃	CH ₃	2j
k	Phenyl	o-Tolyl	o-Tolyl	2k
l	Phenyl	Ethyl	H	*)
m	1-Naphthyl	H	H	2m
o	9-Anthryl	H	H	2o
p	9-Anthryl	CH ₃	H	2p
q	tert-Butyl	H	H	2q
r	tert-Butyl	CH ₃	H	2r

*) die Verbindungen 41a und 41l wurden durch Shapiro-Reaktion erzeugt (s. Kapitel 4.).

Schema 3.1: Mögliche Nebenreaktionen bei der Darstellung von Vinylolithiumverbindungen **41** durch Halogen/Metallaustausch



buten und $\text{LiBr}^{1,4,2,1,4,3}$. Da jedoch die Anwesenheit von LiBr bei der Auswertung von NMR-Spektren hinsichtlich der Geschwindigkeit der E/Z-Isomerisierung der Vinylolithiumverbindungen^{1,6} sowie der minimalen Clustergröße aus der Multiplizität der $^6\text{Li}, ^{13}\text{C}$ -Kopplung (s. Kapitel 3.3.2.2.) zu Fehlinterpretationen führen kann, wurde diese Darstellungsmethode in der vorliegenden Arbeit nicht in Betracht gezogen. Statt dessen wurden die Vinylbromide mit n-Butyllithium in einem Kohlenwasserstoff umgesetzt, wobei meist n-Pentan, Isopentan oder Benzol Verwendung fanden. In diesen unpolaren Lösungsmitteln war die Bildung der Vinylolithiumverbindungen allerdings deutlich langsamer als in THF; typischerweise lagen die benötigten Reaktionszeiten in Kohlenwasserstoffen bei Raumtemperatur für α -arylsubstituierte Verbindungen bei einigen Stunden. Die erwähnten Nebenreaktionen wurden dabei jedoch nur in geringem Ausmaß beobachtet, wenn das im Kohlenwasserstoff gelöste Bromolefin unterhalb von -75°C mit dem Butyllithium reagierte und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt wurde. Alkylsubstituierte Bromolefine reagierten dabei noch wesentlich langsamer als arylsubstituierte: So hatte sich 3-

Brom-2,2-dimethylpent-3-en **2r** mit *n*-Butyllithium in Hexan/Pentan auch nach 17 Tagen nur zum geringen Teil zur Vinylolithiumverbindung **41r** umgesetzt; mit *tert*-Butyllithium benötigte diese Reaktion immer noch ca. 24 Stunden. Die Bildung von 2-Lithio-3,3-dimethylbut-1-en benötigte mit *n*-Butyllithium in Hexan 7 Tage; in Hexan/THF 1:1 war die gleiche Reaktion zwar bereits nach 10 Minuten beendet, doch waren dann auch schon Zersetzungsprodukte nachweisbar.

Zusätzlich zu den bereits diskutierten Nebenreaktionen bei der Darstellung von Vinylolithiumverbindungen durch Br/Li-Austausch mittels *n*-Butyllithium ist auch die Möglichkeit der HBr-Eliminierung aus dem entstandenen Butylbromid unter Bildung von 1-Buten, LiBr und eines Olefins (**3**) zu beachten. Diese Reaktion spielte jedoch bei der Darstellung in Kohlenwasserstoffen im Vergleich zu den anderen Nebenreaktionen nur eine sehr untergeordnete Rolle.

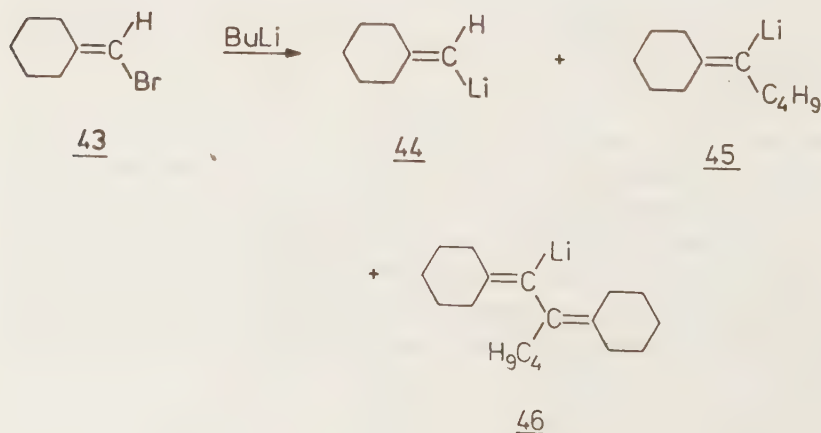
Die meisten der untersuchten Vinylolithiumverbindungen fielen in Kohlenwasserstoffen als feine, farblose bis hellgelbe Niederschläge aus und konnten deshalb sehr einfach isoliert werden. Diese Niederschlagsbildung fand nur bei einigen Verbindungen (**41b,d,e,g,h,i,q**) nicht statt. Sie unterblieb auch bei den übrigen untersuchten Substraten der Tabelle 3.1, wenn ein größerer Überschuß (meist mehr als ca. 1.5 Äquivalente) Butyllithium eingesetzt wurde. Mit ziemlicher Sicherheit bilden auch Vinylolithiumverbindungen mit überschüssigem Butyllithium gemischte Aggregate²⁰, die ein anderes Lösungsverhalten zeigen als diejenigen der reinen Vinylolithiumverbindung. Wenn die Lithioolefine nicht ausfielen, wurden sie nach Abziehen des Lösungsmittels bei 0.01-0.001 Torr als zähes gelbes Öl erhalten. Auch in diesen Fällen entstanden in der Regel geringe Mengen an Acetylid bzw. Kupplungsprodukt **42** (s. hierzu weiter unten).

Die isolierten Vinylolithiumverbindungen **41** wurden anschließend in dem Lösungsmittel aufgenommen, in dem sie NMR-spektroskopisch untersucht werden sollten. Um eine Zersetzung aufgrund der teilweise beträchtlichen Lösungswärme zu vermeiden, erfolgte die Zugabe des Lösungsmittels (meist THF) bei tiefer Temperatur.

Die Kupplung von Vinylolithiumverbindungen mit dem entstehenden *n*-Butylbromid war in Kohlenwasserstoffen generell langsam. Durch ¹H-NMR-spektroskopische Verfolgung des Reaktionsfortschrittes war es möglich, die Vinylolithiumverbindung sofort nach dem vollständigem Umsatz des eingesetzten Bromolefins **2** zu isolieren; auf diese Weise konnte die Bildung von **42** und somit die unerwünschte Freisetzung von LiBr weiter eingeschränkt werden. Die in Kohlenwasserstoffen normalerweise ebenfalls unerhebliche Bildung von Acetylid aus den entsprechenden Vi-

nylbromiden ließ sich dagegen nicht steuern. In einer früheren Arbeit von E. Lattke¹⁶ wurde zwar die Beobachtung gemacht, daß bei einer Zugabe von Butyllithium bei Temperaturen um -120°C die bei -78°C noch konkurrierende HBr-Eliminierung zum Alkin zugunsten des Br/Li-Austausches unterbleibt (vgl. Zitate^{4, 14, 1} zur Umsetzung in THF), doch wurde die Bildung der Vinylolithiumverbindung nicht spektroskopisch verfolgt und somit nicht erkannt, daß die Reaktion üblicherweise mehrere Stunden bei Raumtemperatur benötigt; die Anwendung tieferer Anfangs-temperaturen als -78°C nutzt dann also nichts. Tatsächlich stellte sich bei der Überprüfung mit den Bromolefinen **2b,d** und **f** bei Temperaturen zwischen -78 und -160°C heraus, daß die von Lattke gefundene angebliche Temperaturabhängigkeit der Bildung von Acetylid vs. Vinylolithiumverbindung nicht reproduzierbar war und wohl auf anderen, nicht erfaßten Parametern beruhte. Dies ergab sich auch durch einen Literaturvergleich^{16, 14, 4} hinsichtlich der Bildung von α -Lithiostyrol **41a** aus **2a** mit *n*-Butyllithium in Ether bei -35°C : Während Curtin und Mitarbeiter nach Carboxylierung reine Atropasäure isolierten^{14, 4}, erhielt Lattke unter gleichen Bedingungen ein Gemisch aus 35% Atropasäure und 65% Phenylpropionsäure¹⁶.

Ether reagierten mit einigen der (isolierten) Lithioolefine **41** bei Raumtemperatur langsam zu den Olefinen **3**. THF wurde dabei unter Cycloreversion in Ethen und Acetaldehydenolat gespalten, Diethylether in Ethen und Ethanolat. In Übereinstimmung mit der Literatur^{14, 5} wurde generell eine abnehmende Stabilität der Vinylolithiumverbindungen **41** mit steigender Solvenspolarität festgestellt: Die Solvolyse war bei Raumtemperatur in Diethylether ($\mu = 1.15 \text{ D}^{14, 6}$) wesentlich langsamer als in THF ($\mu = 1.63 \text{ D (l.c.)}$) und unterblieb bei -78°C auch in THF. Die Verbindungen **41** wurden deshalb bei dieser Temperatur aufbewahrt (s. exp. Teil).



Der Einfluß des Lösungsmittels auf das Ausmaß der Nebenreaktionen läßt sich am folgenden Literaturbeispiel veranschaulichen: D. Seebach et al.²⁰ setzten **43** mit n-Butyllithium in Methyltetrahydrofuran um und erhielten die erwartete Vinyl-lithiumverbindung **44** nur in einer Ausbeute von 10%. Als Nebenprodukte wurden 60% **45** und 30% **46** gefunden. Dieses Ergebnis ist angesichts der relativ raschen Reaktion von Butylbromid mit Vinyl-lithiumverbindungen in THF und anderen Ethern zu Verbindungen vom Typ **42** und der in diesen Lösungsmitteln stärkeren Bevorzugung des H/Li- anstelle des Br/Li-Austausches nicht überraschend. Wegen der dabei unvermeidlichen Freisetzung von LiBr ist die von diesen Autoren gefundene Multiplizität der ^{13}C , ^6Li -Kopplung der Verbindung **45** mit Vorsicht zu interpretieren, da LiBr in die Aggregate lithiumorganischer Verbindungen eingebaut werden kann, wie weiter unten gezeigt wird. Das Quintett mit $J_{\text{Li},^{13}\text{C}} = 9$ Hz war die erste beobachtete ^{13}C , ^6Li -Kopplung an einer Vinyl-lithiumverbindung und entspricht der Kopplung eines ^{13}C -Atomkerns mit zwei ^6Li -Kernen, ist also sowohl mit einer dimeren Verbindung als auch mit einem $^6\text{LiBr}$ -Addukt vereinbar.

In einigen Fällen wurden die NMR-Proben nach Derivatisierung und Aufarbeitung auf die Anwesenheit von Bromid und Lithium untersucht. Die Bromidbestimmung erfolgte durch potentiometrische Titration, die Li-Bestimmung mittels AAS. Wegen der durch den Trennungsgang bedingten hohen Fremdionenkonzentration (hauptsächlich Natriumnitrat) ließ sich die prinzipiell ebenfalls geeignete Lithium-Bestimmung durch ICP nicht durchführen. Die Ergebnisse dieser Analysen werden an späterer Stelle diskutiert.

3.1. Darstellung und Eigenschaften der Vinyl-lithiumverbindungen **41** und anderer metallierter Olefine

3.1.1. Synthese der Vinyl-lithiumverbindungen durch Brom/Lithium-Austausch

Die Vinyl-lithiumverbindungen **41b** - g, j, m und q entstanden in Hexan oder Pentan in glatter Reaktion mit n-Butyllithium aus den entsprechenden Vinylbromiden **2**. Die Vinyl-lithiumverbindung **41b** - f und **41m** kuppelten dabei zu einem geringen Teil mit dem gleichzeitig gebildeten 1-Butylbromid zum jeweiligen 2-substituierten 1-Hexen **42**.

Die zum Brom/Lithiumaustausch konkurrierende HBr-Eliminierung aus den Bromolefinen **2** zum entsprechenden Acetylid ließ sich beim 1-Brom-1-(2,6-dimethylphenyl)-ethen **2d**, beim 1-Brom-1-(2,4,6-trimethylphenyl)-ethen **2f**, beim 1-Brom-1-(4-

biphenyl)-ethen **2h** und beim 1-Brom-1-(1-naphthyl)-ethen **2m** in Pentan mit Sicherheit nachweisen. Bei der Umsetzung von **2d** mit 1.2 Äquivalenten n-Butyllithium und langsamem Erwärmen von -78°C auf Raumtemperatur fiel das 1-Lithio-2-(2,6-dimethylphenyl)-acetylid aus, während die Vinylolithiumverbindung **41d** in Lösung blieb; bei der Behandlung mit 1.7 Äquivalenten Butyllithium und raschem Erwärmen fiel dagegen **41d** aus und das Acetylid blieb (mit restlichem **41d**) gelöst. Variation der Anfangstemperatur (u.a. auch bei -120 oder in Isopentan bei -160°C) hatte keinen erkennbaren Einfluß auf die Bildung von Acetylid gegenüber **41d**.

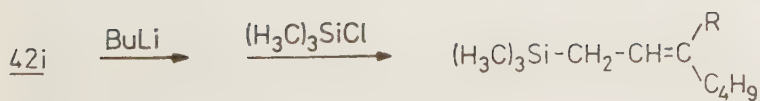
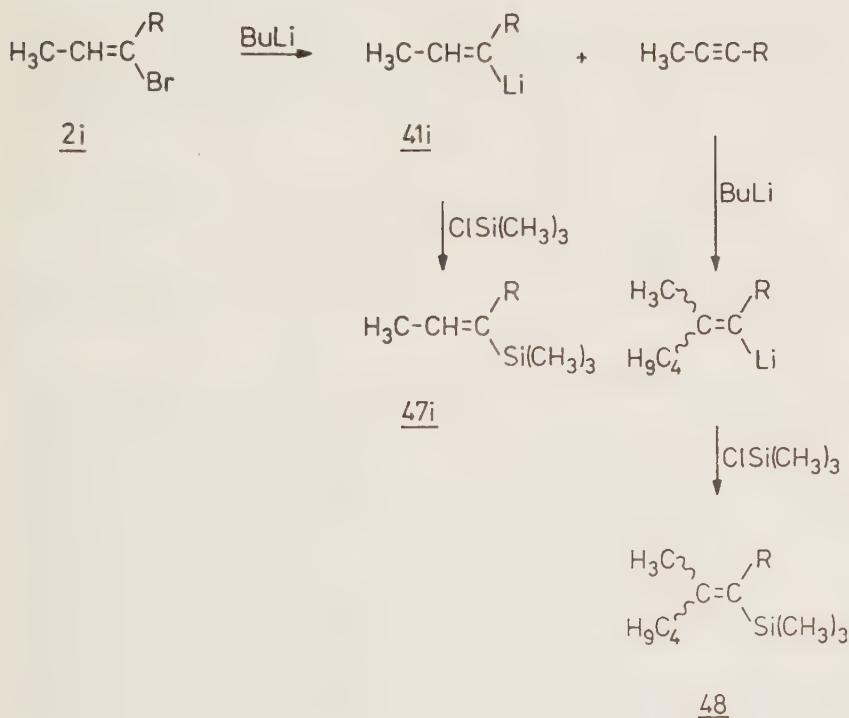
1-Brom-1-(4-biphenyl)-ethen **2h** war in Kohlenwasserstoffen schwer löslich und reagierte in Pentan/Hexan-Mischung nicht mit n-Butyllithium; in Toluol/Pentan im ungefähren Verhältnis 1:1 konnte **41h** zwar ebenfalls $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nicht nachgewiesen werden, nach Carboxylierung wurden jedoch geringen Mengen an α -(4-Biphenyl)-acrylsäure neben viel Valeriansäure aus nicht umgesetztem Butyllithium gefunden. Bei der Umsetzung in Isopentan/THF 2:1 konnte das gewünschte 1-Lithio-1-(4-biphenyl)-ethen **41h** ebenfalls nur in Spuren nachgewiesen werden; als Hauptprodukt wurde trotz tiefer Anfangstemperatur (-135°C) 1-Lithio-2-(4-biphenyl)-ethin erhalten, das nach Carboxylierung 4-Biphenylpropionsäure lieferte.

Es gelang nicht, 1-Lithio-1-(9-anthryl)-ethen **41o** und -propen **41p** durch Behandlung der entsprechenden Bromolefine **2** mit Butyllithium herzustellen. Das 1-Brom-1-(9-anthryl)-ethen **2o** löste sich nicht in Pentan und wurde deshalb in Ether umgesetzt, wobei jedoch neben 9-Vinylanthracen **3o** nur undefinierte Verbindungen gefunden wurden. Die Behandlung von **2p** mit Butyllithium führte ebenso nur zur Zersetzung.

Die β,β -bis-(2-methylphenyl)-substituierte Vinylolithiumverbindung **41k** konnte zwar durch Brom/Lithiumaustausch dargestellt werden, war aber nicht rein genug, um weitergehende als die bereits literaturbekannten^{7,9} Erkenntnisse zu gewinnen.

Das mesityl-substituierte 1-Lithiopropenderivat **41i** konnte $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachgewiesen werden, bei der Derivatisierung mit Trimethylchlorsilan entstand jedoch ein uneinheitliches Produkt, das nur wenig von dem erwarteten 1-trimethylsilyliertem Propen **47i** enthielt. Daneben wurde auch eine Verbindung massenspektroskopisch nachgewiesen, bei der es sich entweder um das 1-Aryl-2-methyl-1-trimethylsilyl-hex-1-en **48** oder um das konstitutionsisomere 3-Aryl-1-trimethylsilyl-hept-2-en **48'** handelte. Ersteres hätte durch Addition von Butyllithium an das durch HBr-Eliminierung gebildete 1-Arylpropin und nachfolgende Trimethylsily-

silylierung entstehen können, das zweite durch Addition von Butylbromid an 41, Allyl-Deprotonierung und Trimethylsilylierung.



1-Lithio-1-(3-trifluormethylphenyl)-ethen **41g** ließ sich aus **2g** in Isopentan herstellen und isolieren, zersetzte sich jedoch in diesem Lösungsmittel innerhalb von 3 Tagen vollständig in nicht geklärter Weise; der Zusatz von Ether führte zur sofortigen Zersetzung. Das 4-Trifluormethyl-substituierte Produkt polymerisiert bereits bei der Darstellung¹⁶.

3-Brom-2,2-dimethyl-pent-3-en **2r** bildete mit n-Butyllithium auch nach 17 Tagen bei Raumtemperatur nur sehr geringe Mengen der gewünschten Vinylolithiumverbindung **41r**; die Umsetzung mit tert-Butyllithium benötigte dagegen nur 24 Stunden. **41r** zersetzte sich in Ether innerhalb von 3 Tagen bei -78°C und in THF innerhalb von 3 Minuten bei Raumtemperatur vollständig.

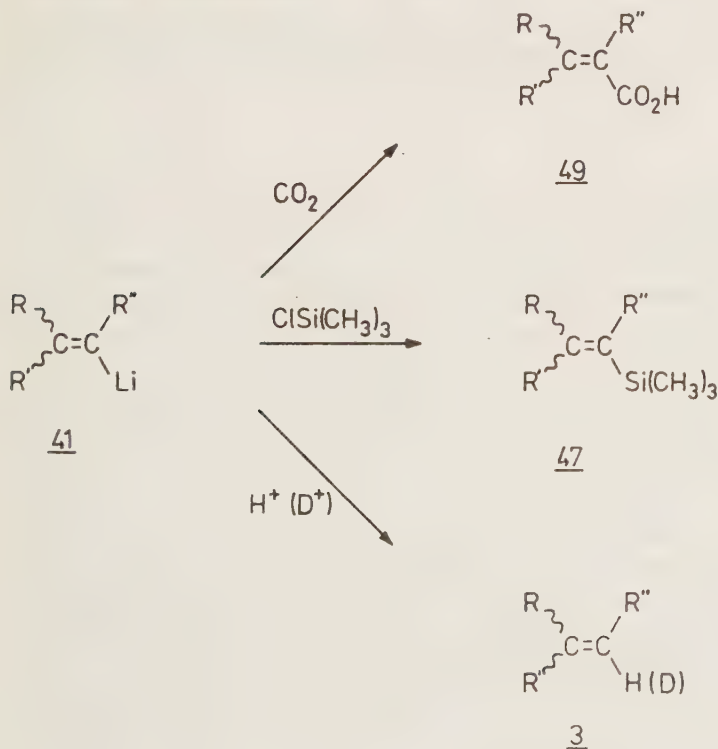
Bei der Behandlung des mit Bromketon verunreinigten **2s** mit n-Butyllithium bestand der in großer Reinheit isolierte Niederschlag aus dem entsprechenden Enolat, wurde aber irrtümlich zunächst für **41s** gehalten. Bei der Derivatisierung mit CO₂ und wässriger Aufarbeitung wurde jedoch nur 1-Phenyl-3,3-dimethyl-butan-2-on (**1s**) zurückgebildet.

Alle erhaltenen Vinylolithiumverbindungen lösten sich in Diethylether oder THF. Bei den in Kohlenwasserstoffen (Pentan, Hexan) schwerlöslichen Lithio-Olefinen (**41c**, **f**, **j**, **k**, **m**) genügte meist ein Zusatz von etwa einem Äquivalent dieser Ether, um eine klare Lösung zu erhalten. Lösungen der im isolierten Zustand farblosen bis hellgelben Vinylolithiumverbindungen in (bzw. unter Zusatz von) Ethern waren stets tief blau, rot, violett oder grün gefärbt. Diese Farbeffekte traten auch bei Zusatz anderer Verbindungen mit freien Elektronenpaaren, wie z.B. TMEDA auf; sie beruhen vermutlich auf bisher unbekannten metallorganischen Nebenprodukten (vgl. Zitat¹⁶), die jedoch im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum stets unterhalb der Nachweisgrenze lagen und dementsprechend einen außergewöhnlich hohen Extinktionskoeffizienten besitzen müssen. Farbaufhellung war in diesen Lösungen stets auch ein Indiz für eine Zersetzung der Vinylolithiumverbindung.

Zusätze von Ether, THF oder TMEDA führten nicht nur zu einer bei Raumtemperatur verkürzten Lebensdauer, sondern erhöhten auch die Reaktivität der Verbindungen **41**. So nahm im allgemeinen die Geschwindigkeit der Kupplung von n-Butylbromid an **41** bei Zugabe von THF zur ursprünglichen Hexan- oder Pentan-Lösung drastisch zu. In gleicher Weise konnte bei Zugabe von TMEDA zu n-Butylbromid-haltigen Pentan/Hexan-Lösungen der Vinylolithiumverbindung **41m** eine rasche HBr-Eliminierung aus dem Butylbromid unter Bildung von Vinylnaphthalin **3m** und 1-Buten beobachtet werden; das hierbei freigesetzte LiBr kristallisierte aus. Das Butylbromid muß also entweder durch Waschen der ausgefallenen Vinylolithium-

verbindung mit Pentan oder durch Trocknung im Hochvakuum sorgfältig entfernt werden.

Die Gehaltsbestimmung der Vinylolithiumlösungen erfolgte durch ^1H -NMR-Integration gegen den ^{13}C -Satelliten des Lösungsmittels. Zur konstitutionellen Sicherung wurde mit Trockeneis zu den ungesättigten Carbonsäuren **49** umgesetzt, wobei unvermeidliche Feuchtigkeitsspuren auch wechselnde Mengen der Olefine **3** ergaben, oder mit Trimethylchlorsilan zu den entsprechenden Trimethylsilyl-vinyl-derivaten **47**. Die Protonierung mit Methanol, tert-Butylalkohol oder H_2O lieferte die Olefine **3**. Durch Behandlung mit D_2O oder Methanol-(OD) wurden die α -deuterierten Ethylenderivate erhalten:



Mit Trifluoressigsäure erhielt man aus der Vinylolithiumverbindung **41r** nicht das Olefin **3r**. Diese Reaktion war auch bei -78°C heftig und führte zur völligen Zersetzung.

3.1.2. Synthese der Vinylolithiumverbindungen durch Ummetallierung

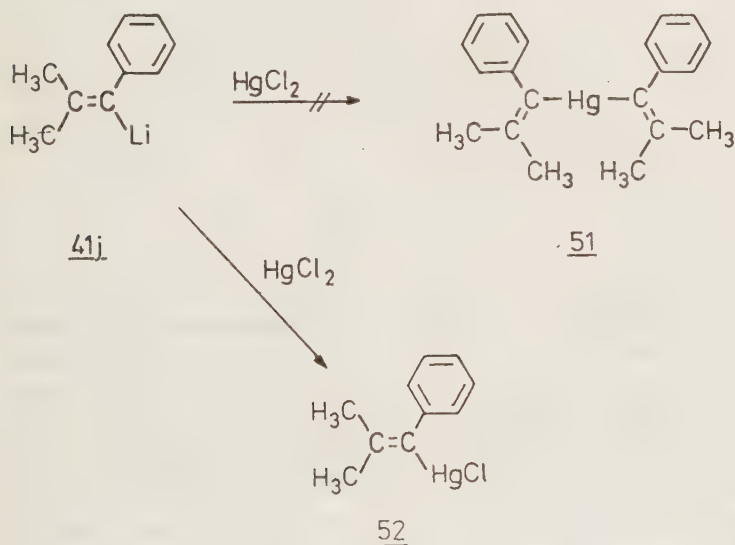
Die Anwesenheit von Li-haltigen Verunreinigungen beeinflusst mit Sicherheit die Art der metallorganischen Cluster und somit auch die NMR-Spektren^{2 0}. Da die nach der beschriebenen Standardmethode dargestellten Vinylolithiumverbindungen **41** wegen der unvermeidlichen Nebenreaktionen (vgl. Schema 3.1) meist mit LiBr, Lithiumacetylen oder anderen Lithiumverbindungen (z.B. mit überschüssigem Butyllithium oder mit LiH aus dem eingesetzten Butyllithium) verunreinigt waren, sollten auch Methoden entwickelt werden, die salzfreie Vinylolithiumverbindungen lieferten. Frühere Versuche hierzu auf der Basis der Shapiro-Reaktion^{3 0} (vgl. Kapitel 4.) waren gescheitert. Die Ummetallierung von Vinylquecksilber- oder Vinylzinnverbindungen zu Vinylolithiumverbindungen erschien dagegen zunächst relativ aussichtsreich.

3.1.2.1. Darstellung und Reaktionen der Ausgangsverbindungen

Curtin und Mitarbeiter^{6, 12} stellten salzfreie Triarylvinylolithium-Verbindungen aus Bis-(triarylvinyl)-quecksilber-Verbindungen her. Bei der Reaktion mit metallischem Lithium entsteht leicht abtrennbares Quecksilber bzw. Lithium-Amalgam. Lattke^{1 6} setzte α -Lithiostyrol **41a** in Ether mit HgCl_2 um und isolierte Di- α -styrylquecksilber, das jedoch bei der Reaktion mit elementarem Lithium in verschiedenen Lösungsmitteln nur Polymere lieferte. Nichtsdestoweniger hielt ich es für möglich, daß das sterisch stärker abgeschirmte Bis(β, β -dimethyl- α -styryl)-quecksilber **51** bei der Behandlung mit Lithium das gewünschte **41j** bildete. In Erwartung ähnlicher Schwierigkeiten wie beim Di- α -styrylquecksilber hatte Lattke das von ihm bereits beschriebene und auf gleiche Weise hergestellte, von ihm als Bis(2-methyl-1-phenyl-prop-1-enyl)-quecksilber **51** formulierte Produkt (l.c.) nicht mehr mit Lithium umgesetzt. Durch osmometrische Molmassenbestimmung an einer gereinigten Probe des von Lattke hergestellten Präparates konnte ich jedoch zeigen, daß es sich hierbei nicht um **51**, sondern um die Monovinylquecksilber-Verbindung **52** handelte.

Vermutlich war dieses Präparat seinerzeit mittels Beilsteintest und/oder Natriumaufschluß und Zusatz von AgNO_3 auf Chlorid geprüft worden. Tatsächlich verliefen beide Tests an einer 2 mal aus Methanol umkristallisierten Probe reproduzierbar negativ, was wohl zu dieser Fehlinterpretation geführt hatte. Das Versagen beider Nachweisreaktionen ist wohl dadurch zu erklären, daß Hg-Ionen einerseits im Natriumaufschluß anwesendes Chlorid in Form unlöslicher Salze binden und da-

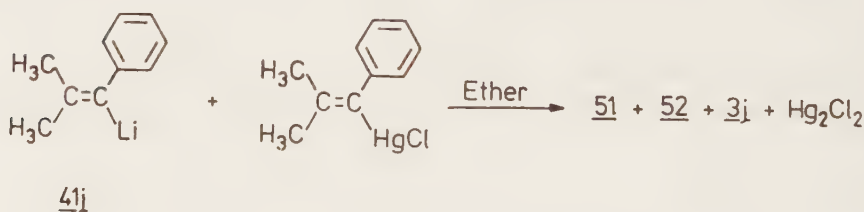
mit dem Nachweis entziehen, andererseits auch den Beilsteintest durch Reduktion zu elementarem Quecksilber und Amalgamierung des Cu-Drahtes stören. Erst nachdem die Quecksilberverbindung in Ether mit Lithium umgesetzt und die entstandene Vinylolithiumverbindung **41j** isoliert und mit CO_2 derivatisiert worden war, konnten nach wäßriger Aufarbeitung in der nun quecksilberfreien Lösung erhebliche Mengen Chlorid (0.67 - 0.86 Äquivalente bezüglich **41j**) nachgewiesen werden.



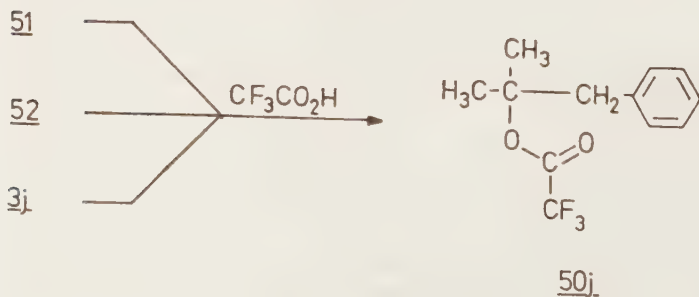
Lattke hatte das von ihm beschriebene Produkt salzsauer aufgearbeitet und erhielt neben der Vinylquecksilberverbindung **52** auch das Olefin **3j**. Ich vermutete daher zunächst, daß bei saurer Aufarbeitung die ursprünglich gebildete Divinylquecksilberverbindung **51** zu den erhaltenen Produkten gespalten wird; bei basischer Aufarbeitung sollte dagegen **51** zu fassen sein. Diese Annahme wurde durch Hinweise aus der Literatur¹⁴⁷ gestützt.

Als aber die Lithiumverbindung **41j** nach Literaturanalogie¹⁴⁸ in Ether mit 0.5 Äquivalenten HgCl_2 zur Reaktion gebracht und nach Literaturangaben basisch aufgearbeitet wurde, entstand **51** ebenso wenig wie bei der Behandlung von **41j** mit einem Äquivalent Mono-vinylquecksilberverbindung **52** in Hexan. In beiden Fällen wurden **52**, **3j** und ein grauer Niederschlag erhalten, bei dem es sich nach Schmelzpunkt ($>300^\circ\text{C}$) und Lösungsverhalten um Hg_2Cl_2 handelte. Diese Produkte

waren bei der Reaktion von 41j mit 52 bereits vor der Aufarbeitung vorhanden. Bei der Umsetzung von 41j mit 52 in Ether entstand dagegen neben den üblichen Nebenprodukten auch 51 in geringer Ausbeute. Im öligen Rohprodukt betrug nach Entfernen des Olefins 3j das Verhältnis 51/52 etwa 1:3; durch Umkristallisation aus Methanol konnte das schwerer lösliche 52 teilweise abgetrennt werden, 51 blieb dagegen ölig.



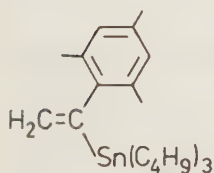
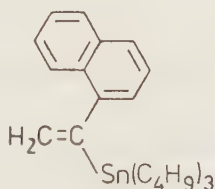
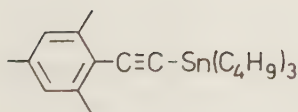
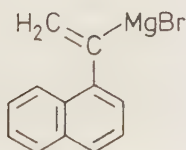
Da charakteristische Signale der Verbindung 51 im Massenspektrum nur gering ausgeprägt waren, wurde zur Sicherung der Konstitution nach chemischer Evidenz gesucht. Sowohl bei der Behandlung von 51 als auch von 52 mit Trifluoressigsäure entstand im NMR-Versuch in wasserfreiem Medium neben einem nicht weiter untersuchten Quecksilbersalz das Trifluoracetat 50j, das auch durch Addition von Trifluoressigsäure an das Ethylen-Derivat 3j erhalten wurde. Die Annahme, daß es sich bei dem isolierten Produkt tatsächlich um 51 handelte, scheint daher gerechtfertigt. Die versuchte Hydrolyse von 51 mit methanolischer HCl führte zur undefinierten Zersetzung.



Eine präparative Darstellung von 51 war nicht befriedigend durchzuführen, da stets große Mengen an Olefin entstanden und viel Monoalkenylquecksilberchlorid 52 erhalten wurde. Darüberhinaus dürfte nach den bisherigen Erfahrungen eine Trennung von 51 und 52 sehr schwierig sein. Von weiteren Syntheseversuchen mit Quecksilbersalzen wurde deshalb abgesehen.

Als weitere Möglichkeit zur Erzeugung von Vinylolithiumverbindungen ohne herstellungsbedingte Verunreinigung durch andere Li-Verbindungen kam auch die Ummetallierung von Vinylstannanen in Betracht⁸. So wird das Vinylolithium selbst aus Tetravinylzinn mit Butyllithium¹⁴⁹ oder Phenyllithium hergestellt. Das Tetravinylzinn wird seinerseits aus der entsprechenden Vinylgrignardverbindung mit Zinntetrachlorid erhalten¹⁵⁰. Versuche zur Darstellung des α -Lithiostyrols 41a aus α -Styryl-tributylstannan führten jedoch lediglich zu Additions- und Polymerisationsprodukten¹⁵¹ (vgl. weiter oben zur entsprechenden Umsetzung von Di- α -styrylquecksilber). Nichtsdestoweniger sollte untersucht werden, ob diese Reaktion evtl. mit sterisch gehinderten Vinylstannanen erfolgreich ist. Als Modellverbindungen hierfür dienen das 1-Tributylstannyl-1-(2,4,6-trimethylphenyl)-ethen 53 und das 1-Tributylstannyl-1-(1-naphthyl)-ethen 54.

Die gewünschten, völlig stabilen 1-(1-Aryl)-vinyl-tributylstannane sollten aus den nach Standardmethoden hergestellten Vinylolithium- oder Vinyl-Grignardverbindungen mit Tributylzinnchlorid zugänglich sein.

53545556

Zur Synthese des 1-Tributylstannyl-1-(2,4,6-trimethylphenyl)-ethens **53** wurde die Vinylolithiumverbindung **41f** in einer Mischung aus Pentan/Hexan/Ether/THF im Verhältnis 5 : 1.5 : 1 : 7.5 mit Tributylchlorstannan zur Reaktion gebracht (s. experimenteller Teil), während ohne den THF-Zusatz keine Reaktion nachgewiesen werden konnte. Das erhaltene Material enthielt als destillativ nicht abtrennbare Verunreinigung u.a. vermutlich 1-Tributylstannyl-2-(2,4,6-trimethylphenyl)-acetylen **55**. Hinweise auf die Gegenwart dieses Alkins lieferten die zu großen Integrale der Aromaten- und Butylsignale im ^1H -NMR-Spektrum, ^{13}C -NMR-Signale bei 100.2 und 107.6 ppm und die Tatsache, daß im Massenspektrum der Verbindung **53** die Isotopenmuster der Signale bei $m/e = 436, 317$ und 144 nicht den theoretisch berechneten entsprachen^{152,153}. Im IR-Spektrum konnte eine $\text{C}\equiv\text{C}$ -Schwingung allerdings nicht nachgewiesen werden.

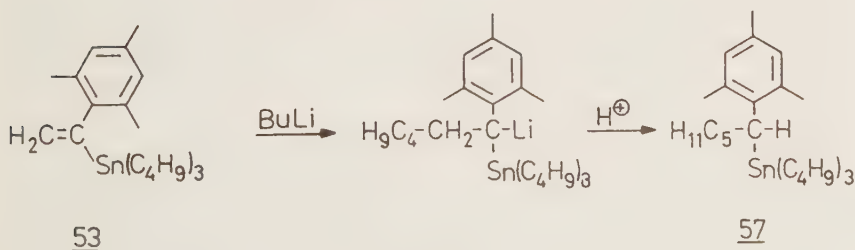
Bei der Behandlung des 1-Lithio-1-(1-naphthyl)-ethens **41m** mit Tributylchlorstannan war eine analoge Verunreinigung vorherzusehen, da bei der Umsetzung des Bromolefins **2m** mit Butyllithium neben **41m** stets auch das Lithiumsalz des 1-Ethinylnaphthalins **10c** entstand. Deshalb sollte das 1-Tributylstannyl-1-(1-naphthyl)-ethen **54** über die Grignard-Verbindung **56** hergestellt werden. Bei der Umsetzung von **2m** mit Magnesium in THF, analog der Literatur-Methode zur Darstellung des Vinylolithiums²⁶, entstand jedoch nicht die Grignard-Verbindung **56**, sondern ein 1:1-Gemisch aus 1-Vinylnaphthalin **3m** und 1-Ethinylnaphthalin **10c**. Die geplante Synthese von **56** entfiel also.

3.1.2.2. Synthese der Vinylolithiumverbindungen **41j** und **41f** durch Ummetallierung

Zur Synthese der Vinylolithiumverbindung **41j** wurde das 2-Methyl-1-phenyl-prop-1-enyl-quecksilberchlorid **52** in Ether mit dem Lithiumisotop ^6Li behandelt, wobei die Reaktion mit Ultraschall gestartet wurde. Wegen der unvermeidlichen Amalgamierung und der daraus resultierenden Inaktivierung war ein etwa doppelter Überschuß an Lithium zur vollständigen Umsetzung nötig. Nach Abtrennung des gebildeten Lithiumamalgams enthielt die in 78% Ausbeute gebildete Vinylolithiumverbindung als Verunreinigung lediglich etwas durch Hydrolyse entstandenes β,β -Dimethylstyrol **3j**. Die Derivatisierung mit Kohlendioxid lieferte 3-Methyl-2-phenylcrotonsäure **49j**, bei deren wäßriger Aufarbeitung auch 0.67 - 0.86 Äquivalente LiCl (bezüglich des Lithio-Olefins **41j**) nachgewiesen wurden. Dieser hohe Gehalt

an Lithiumsalz führte zu interessanten Effekten im ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung 41j (s. Kap. 3.3.2.).

Bei der Behandlung des 1-Tributylstannyl-1-(2,4,6-trimethylphenyl)-ethens 53 in Ether mit Butyllithium in Hexan trat die gewünschte Reaktion nicht ein. Nach Protonierung und Aufarbeitung wurde das eingesetzte 53 wieder zurückgewonnen. Im erhaltenen Material war außer 53 keine olefinische Verbindung enthalten. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß Butyllithium zu einem geringen Prozentsatz an die vinyliche Doppelbindung von 53 addiert hatte; die Protonierung sollte dann 1-Tributylstannyl-1-(2,4,6-trimethylphenyl)-hexan 57 liefern. Leider waren im ^1H -NMR die Signale der postulierten Verbindung 57 durch Edukt gestört, so daß die Existenz dieser Additionsverbindung nicht gesichert ist. Im Massenspektrum war zwar neben Ausgangsmaterial der sehr kleine Molekülpeak von 57 bei $m/e = 494$, aber kein von 53 abweichendes spezifisches Fragment zu erkennen.



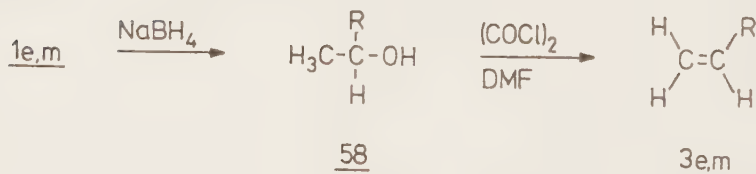
Zusammen mit den bereits früher erfolglos verlaufenen Versuchen zur Erzeugung von α -Lithiostyrol aus α -Styryl-quecksilber¹⁶ und -zinn-Verbindungen¹⁵¹ zeigten die oben beschriebenen Ansätze, daß Ummetallierung im Falle der untersuchten α -Arylvinylderivate kein gangbarer Weg zur Herstellung salzfreier Vinylolithiumverbindungen ist. Dieses Synthesekonzept wurde daher nicht weiter verfolgt.

3.2. Synthese von Referenzsubstanzen

Bei der Diskussion der NMR-Spektren der Vinylolithiumverbindungen 41 wurden zu Vergleichszwecken auch die Spektren der entsprechenden Olefine 3 benötigt. Da die ^{13}C -NMR-Spektren von 3,5-Dimethylstyrol 3e und von 1-Vinylnaphthalin 3m

aus der Literatur nicht verfügbar waren, wurden diese Olefine auf unabhängigem Weg hergestellt.

Die vorhandenen Ketone **1e** und **1m** wurden mit NaBH_4 in Ethanol zu den Carbinolen **58** umgesetzt, die man anschließend mit Oxalylchlorid in DMF dehydatisierte. Den in der Literatur¹⁵⁴⁻¹⁵⁶ angegebenen Darstellungsmethoden ist dieses Verfahren weit überlegen.



3m entstand nicht bei der Behandlung von 1-(1-Naphthyl)-ethanol mit SOCl_2 in Pyridin. Es gelang auch nicht, **3m** im präparativen Maßstab durch Protonierung der Vinylolithiumverbindung **41m** in hinreichender Reinheit darzustellen. Durch Protonierung von 1-(1-Naphthyl)-vinyl-magnesiumbromid (**56**) während der Grignardierung (s. Kapitel 3.1.2.1.) entstand **3m** dagegen in hoher Ausbeute, allerdings mit großen Mengen Ethinylnaphthalin verunreinigt.

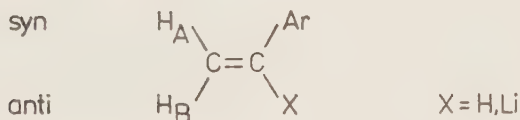
3.3. Die NMR-Spektren der Vinylolithiumverbindungen 41

3.3.1. ^1H -NMR-Spektren der olefinischen Protonen

3.3.1.1. Chemische Verschiebungen

Das Verfahren, die chemischen Verschiebungen der Methylenprotonen einfacher α,α -disubstituierter Olefine mittels empirischer Substituenteninkremente zu bestimmen¹⁵⁷, ist im allgemeinen relativ zuverlässig. Es versagt jedoch in der Re-

gel bei Vinylolithium-Derivaten mit sperrigen Aryl-Substituenten, da die sterischen und elektronischen Wechselwirkungen zwischen dem Lithium-Atom und dem Arylring durch diese Inkremente nicht erfaßt werden. Sogar bei den Olefinen 3 mit sterisch anspruchsvollen Substituenten werden die chemischen Verschiebungen der Methylenprotonen durch Inkrementrechnung nicht richtig wiedergegeben.



Zur Zuordnung der terminalen Methylenprotonen H_A und H_B dieser Verbindungen erweisen sich jedoch geometrische Überlegungen als hilfreich: Bei Styrol-Derivaten wird die relative chemische Verschiebung der Methylenprotonen sowohl durch den Ringstromeffekt als auch durch die Elektronen-Donor-Eigenschaften des Arylringes beeinflusst. In koplanarer Anordnung von Arylring und vinyli-scher Doppelbindung wird das dem Ring nähere syn-Proton H_A durch den Ringstromeffekt stärker entschirmt als das weiter entfernte anti-Proton H_B . Bei letzterem wirkt sich dagegen die Abschirmung durch Konjugation stärker aus. Man erwartet also für diesen Fall das zum Arylsystem cis-ständige Proton H_A bei tieferem Feld als das trans-ständige. Der Tendenz nach wird dieses Verhalten auch durch die empirischen Substituenteninkremente noch richtig beschrieben. Substitution an einer oder beiden ortho-Positionen des Arylrestes führt infolge sterischer Hinderung zu nicht-koplanarer Konformation und damit zu einer Verringerung beider Effekte. Dies resultiert in einer Abnahme der Verschiebungs-Differenz. Bei entsprechend großem Diederwinkel gelangt schließlich das syn-Proton H_A in den abschirmenden Bereich des Aromaten und wird somit zu höherem Feld verschoben, während gleichzeitig am anti-Proton H_B der -I-Effekt des Ringes stärker wirksam ist und dieses dadurch entschirmt wird. Die Richtigkeit dieser Überlegungen läßt sich an den kernsubstituierten Styrolen 3 mit gesicherter Zuordnung der Methylenprotonen (^3J -Kopplung zum α -Proton!) und bekanntem^{1 5 6} Diederwinkel $\varnothing$ leicht überprüfen: 2-Methylstyrol (3b; $\varnothing = 38^\circ \pm 1^\circ$) zeigt eine kleinere Differenz der Methylen-Verschiebungen als Styrol selbst ($\varnothing \leq 11$), und beim 2,6-Dimethylstyrol (3d; $\varnothing = 68 \pm 1$) erscheint das anti-Proton bereits bei tieferem Feld als das syn-Proton^{1 6}. Eine

Tabelle 3.2: Chemische Verschiebungen der olefinischen Protonen, Kopplungskonstanten und $\Delta\delta$ -Werte (gegenüber den Olefinen 3) der Vinyl lithiumverbindungen 41 und der Tributylstannyloverbindung 53 mit terminaler Doppelbindung

Verb.	R	δ_A	δ_B	J_{AB}	$\Delta\delta_A$	$\Delta\delta_B$	Lsgm.
41b	2-C ₆ H ₄ -CH ₃	5.62	5.16	8.0	0.08	-0.02	THF, +34.3°C
		5.95	5.70	5.0	0.41	0.52	Pentan
41c	4-C ₆ H ₄ -CH ₃	5.85	5.34	7.0	0.27	0.26	THF
		6.06	5.67	4.8	0.48	0.59	Pentan
41d	2,6-C ₆ H ₃ -(CH ₃) ₂	5.43	5.43	8.3	-0.31	-0.27	THF ^{a)}
		5.77	5.61	6.0	0.58	0.16	Ether
		5.84	5.78	6.5	0.65	0.33	b)
		5.96	5.90	4.0	0.77	0.45	Pentan
41e	3,5-C ₆ H ₃ -(CH ₃) ₂	5.87	5.32	7.5	0.37	0.30	THF
		5.96	5.71	6.3	0.46	0.69	Pentan/THF (10:1)
		6.03	5.68	ca. 4	0.53	0.66	Pentan
41f	2,4,6-C ₆ H ₂ -(CH ₃) ₃	5.56	5.34	8.0	0.47	-0.02	THF
		5.90	5.80	6.5	0.81	0.44	Ether/Hexan (1:1)
		5.86	5.79	6.5	0.77	0.43	Isopentan/THF (10:1)
		6.07	5.86	breit	0.98	0.50	Isopentan

a) Koaleszenz-Signal bei Raumtemperatur; $\Delta\delta$ -Werte beziehen sich auf die Literatur-Angaben¹⁶ zur Verbindung 41d ($\delta_A = 5.50$ ppm, $\delta_B = 5.17$ ppm), auch J_{AB} ist der Literatur (l.c.) entnommen. b) Hexan/Pentan 1/4 +2.5 Vol-% THF.

Tabelle 3.2: (Fortsetzung)

Verb.	R	δ_A	δ_B	J_{AB}	$\Delta\delta_A$	$\Delta\delta_B$	Lsgm.
53	2,4,6- $C_6H_2-(CH_3)_3$	5.62	5.51	3.5	0.53	0.15	$CDCl_3$
41g	3- $C_6H_4-CF_3$	6.17	5.85	4.0			Isopentan
41h	4- $C_6H_4-C_6H_5$	5.94	5.47	6.5	0.21	0.25	THF/Isopentan (1:2)
41m	1-Naphthyl	5.81	5.26	8.5 ^{c)}	0.09	-0.18	THF, -62°C
		6.01	5.92	6.7	0.29	0.48	THF/Hexan (1:4)
		-	6.38	-		0.94	C_6D_6 /Hexan/THF 3:2:1
		6.42	6.38	6.3	0.70	0.94	C_6D_6 /Hexan/THF 6:4:1
		6.06	5.69	6.2	0.34	0.25	Ether
		6.08	5.35	8.0	0.36	-0.09	TMEDA
		6.20	6.05	4.4	0.48	0.61	Hexan/ C_6D_6 2:3
		6.08	5.91	4.5	0.36	0.47	Hexan/Pentan
41q	tert-Butyl	5.95	5.36	4.3	1.15	0.66	Ether
		5.94	5.21	5.0	1.14	0.51	THF/Hexan 3:1
		6.18	5.72	ca. 3	1.38	1.02	Pentan

c) bei Raumtemperatur: 9.0 Hz.

ähnliche Verdrillung wird selbstverständlich auch bei sperrigen α -Substituenten erwartet: So wurde die Zuordnung der entsprechenden Protonen der α -Bromstyrol-Derivate im experimentellen Teil ebenfalls aufgrund der obigen Ausführungen getroffen, wobei man weitere Einflüsse des Broms allerdings vernachlässigte. Eine ausführliche Liste mit den durch UV-Photoelektronenspektroskopie bestimmten Diederwinkeln $\varnothing$ einiger substituierter Styrolerivate und den teilweise abweichenden Werten älterer Arbeiten ist in der angeführten Literatur¹⁵⁸ enthalten.

Wegen des gegenüber Wasserstoff eher etwas größeren Raumbedarfs des Lithiums sollten diese Argumente auch für die entsprechenden Vinylolithiumverbindungen **41** gelten. E. Lattke¹⁶ konnte anhand der entsprechenden β -deuterierten Derivate die Zuordnung der olefinischen Protonen der Lithiostyrole **41a**, **41b** und **41d** in eindeutiger Weise treffen. Entgegen der Zuordnung im 2,6-dimethyl-substituierten Olefin **3d** und im Widerspruch zu den oben angestellten Überlegungen erscheint das syn-Proton H_A in der Lithiumverbindung **41d** jedoch bei tieferem Feld als das anti-Proton H_B . Eine befriedigende Erklärung für die gegenüber **3d** vertauschte Zuordnung in der Lithiumverbindung **41d** konnte bisher noch nicht gefunden werden. Konsequenterweise wurde die an **41d** getroffene Zuordnung der Methylenprotonen auch auf die Mesityl-substituierten Vinylolithiumverbindungen **41f** und **41i** mit ähnlicher sterischer Hinderung übertragen.

Die Zuordnung im tert-Butyl-substituierten Vinylolithium-Derivat **41q** folgt derjenigen des Olefins **3q**; ähnliche chemische Verschiebungen (und $\Delta\delta$ -Werte gegenüber dem zugrunde liegenden Olefin) findet man auch im unsubstituierten Vinylolithium und im 2-Lithio-Propen¹⁶, bei denen die syn- und anti-Position durch $^3J_{HH}$ bzw. $^4J_{HH}$ -Kopplung zweifelsfrei bestimmt wurden.

Die gefundenen chemischen Verschiebungen der α -Lithiostyrol-Derivate mit terminaler Doppelbindung sind in Tabelle 3.2 zusammengefaßt (s.S.66f).

Die Zuordnung der olefinischen Protonen und der endständigen Methyl-Gruppe(n) der 1-Lithio-1-propen-Derivate **41i** (1-Lithio-1-(2,4,6-trimethylphenyl)-prop-1-en), **41j** (1-Lithio-2-methyl-1-phenyl-prop-1-en), der analogen Quecksilberverbindungen **51** (HgR_2) und **52** (R_2HgCl), sowie der Vinylolithiumverbindung **41r** (3-Lithio-2,2-dimethyl-pent-3-en) wurde nach gleichen Überlegungen getroffen (s. Tabelle 3.3).

Tabelle 3.3: Chemische Verschiebungen der olefinischen Protonen und/oder der Methylgruppe(n) und $\Delta\delta$ -Werte (gegenüber den Olefinen 3) der Vinylolithiumverbindungen 41 mit nicht-terminaler Doppelbindung und der Quecksilberverbindungen 51 und 52

Verb.	olefin. H				CH ₃				E/Z	Lsgm.
	δ_E	δ_Z	$\Delta\delta_E$	$\Delta\delta_Z$	δ_E	δ_Z	$\Delta\delta_E$	$\Delta\delta_Z$		
41i	6.31	5.78	keine Lit.-Daten für E oder Z						70/30	a)
41j	-	-	-	-	1.57	1.82	-0.24	-0.04	-	Ether
41j	-	-	-	-	1.58	1.83	-0.23	-0.03	-	b)
51	-	-	-	-	1.70	2.03	-0.11	0.17	-	CDCl ₃
52	-	-	-	-	1.75	2.13	-0.06	0.27	-	CCl ₄
41r	6.40 ^{c)}		-	-	-	-	-	-	97/3 ^{d)}	Ether

a) Hexan/Pentan/THF 7:5:1; b) Ether/Hexan ca. 1:1; c) Zuordnung unbekannt; d) mit Hilfe empirischer Substituenteninkremente¹¹⁰ berechneter Gleichgewichtswert.

Bei den untersuchten Verbindungen fallen die meist positiven $\Delta\delta$ -Werte auf. Der Ersatz des vinyliischen Protons in den Olefinen 3 durch Lithium bewirkt also im allgemeinen eine Tieffeldverschiebung der β -Protonen (s. dazu weiter unten). Eine entsprechende Beobachtung kann auch bei Alkylolithium und -magnesiumverbindungen gemacht werden¹⁵⁹. Bei den Vinylolithiumverbindungen beruht diese Tieffeldverschiebung vermutlich auf der Überlappung leerer p-Orbitale des Lithiums mit der vinyliischen Doppelbindung, wodurch ein Verlust an π -Elektronendichte am β -Kohlenstoffatom resultiert. Die daraus folgende Entschirmung ist am ehesten mit der eines Allylkations vergleichbar. Die deutliche Abhängigkeit der $\Delta\delta$ -Werte vom verwendeten Lösungsmittel läßt sich zwanglos durch den wachsenden ionischen Charakter der C-Li-Bindung mit steigender Solvenspolarität erklären. Damit ist einerseits eine abnehmende Überlappung des leeren p_z -Orbitals des Lithiums (im monomeren 41) mit dem olefinischen π -System und andererseits eine Erhöhung der π -Elektronen-Dichte am β -C-Atom verbunden. Diese Änderung der Elektronendichte wird auch von den von T.E. Williams, jr. und A. Streitwieser, jr. für den Übergang vom Ethylen zum Vinylanion durchgeführten ab-initio-Rechnungen¹⁶⁰ vorhergesagt. Dieser Effekt sollte zu einer Verschiebung der Methylenprotonen zu höheren Feldstärken führen. Tatsächlich sind die beobachteten, ausnahmslos positiven Verschiebungsdifferenzen $\Delta\delta$ in (Iso-) Pentan oder Pentan/Hexan stets größer

als in THF. Im zuletzt genannten Lösungsmittel ist bei den Vinylolithiumverbindungen **41b**, **41d** und **41m** mindestens eines der beiden olefinischen Protonen sogar zu hohem Feld verschoben. Vielleicht ist hierfür u.a. eine Änderung des Aggregationsgrades verantwortlich, dessen Bestimmung allerdings späteren Arbeiten überlassen werden muß.

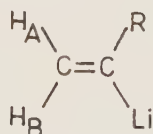
Eine auffällige Vergrößerung der Verschiebungsdifferenzen ist beim Wechsel von 1-Aryl- zum tert-Butyl-Substituenten (**41q**) zu verzeichnen. Dies beruht offenbar auf der fehlenden Mesomeriestabilisierung, denn ähnlich große Verschiebungsdifferenzen treten auch beim Vinylolithium¹⁶ und beim 2-Lithio-Propen¹⁶ auf. Die im Vergleich zu den in anderen Lösungsmitteln gefundenen relativ großen $\Delta\delta$ -Werten des 1-Lithio-1-naphthylethens (**41m**) in einer Hexadeuterobenzol/Hexan/THF-Mischung werden wohl von einem speziellen Solvenseffekt des Benzols hervorgerufen, der als Aromatic Solvent Induced Shift (ASIS) bekannt ist¹⁶¹.

Das zu Verfügung stehende experimentelle Material reicht jedoch nicht aus, um mehr als qualitative Aussagen über die Verschiebungsdifferenzen zu machen, da diese von zahlreichen Faktoren beeinflusst werden, wie z.B. Aggregationsgrad, Bindungspolarität und Bindungslänge der C-Li-Bindung und deren Lösungsmittelabhängigkeit, induktive, mesomere und Anisotropie-Effekte, die das Arylsystem ausübt, die Abhängigkeit aller dieser Faktoren von der Konformation, sowie elektrostatische und magnetische Einflüsse des Lithiumatoms durch den Raum.

3.3.1.2. Geminale Kopplungskonstanten der olefinischen Protonen

In kernsubstituierten Styrolderivaten kann der Betrag der geminalen Kopplungskonstanten J_{AB} als qualitative Sonde für die Größe des Diederwinkels zwischen dem aromatischen Ring und der vinylischen Doppelbindung herangezogen werden^{16,162,163}: Während $^2J_{AB}$ im Ethylen 2.5 Hz beträgt, verringert sich dieser Wert im (planaren) Styrol durch Konjugationseffekte auf 1.0 Hz. Ortho-Substitution vergrößert durch sterische Hinderung den Diederwinkel, was zu verminderter Konjugation führt. Hierbei nimmt auch J_{AB} wieder zu und erreicht schließlich im nahezu orthogonal angeordneten **3d** mit 2.2 Hz (s. Tabelle 3.4) fast wieder den Wert des Ethylens.

Tabelle 3.4: Geminale Kopplungskonstanten J_{AB} der Vinyl lithiumverbindungen **41**, der Tributylstannylverbindung **53** und der Olefine **3** (Hz) und die Änderung $\Delta J_{AB} = J_{AB}(\mathbf{41}) - J_{AB}(\mathbf{3})$ bzw. $J_{AB}(\mathbf{53}) - J_{AB}(\mathbf{3})$



3,41	R	$J_{AB}(\mathbf{41})$	Lsgm.	$J_{AB}(\mathbf{3})$	ΔJ_{AB}
a	C_6H_5	7.5^{30}	THF	1.0^{16}	6.5
a	C_6H_5	6.0^{16}	Ether	1.0	5.0
a	C_6H_5	7.0^{16}	TMEDA	1.0	6.0
a	C_6H_5	7.0^{16}	THF/TMEDA	1.0	6.0
a	C_6H_5	8.5^{16}	THF/HMPT	1.0	7.5
b	$2-C_6H_4CH_3$	8.0	THF	$1.8^a)$	6.2
c	$4-C_6H_4CH_3$	7.0	THF	$1.3^b)$	5.7
d	$2,6-C_6H_3(CH_3)_2$	8.3	THF	$2.2^b)$	6.1
e	$3,5-C_6H_3(CH_3)_2$	7.5	THF	$1.3^c)$	6.2
f	$2,4,6-C_6H_2(CH_3)_3$	8.0	THF	2.1^{162}	5.4
h	$4-C_6H_5-C_6H_4$	6.5	THF	$1.1^b)$	5.3
m	1-Naphthyl	9.0	THF	$1.7^b)$	7.3
q	tert-Butyl	5.0	THF/Hexan 3:1	$1.5^d)$	3.5
-	$2-C_6H_4-CH(CH_3)_2^{16}$	8.0	THF	$1.7^e)$	6.3
53	$2,4,6-C_6H_2(CH_3)_3$	3.5	$CDCl_3$	2.1^{162}	1.4

a) in THF oder CCl_4 ; b) in $CDCl_3$; c) in Pentan/THF 10:1; d) in Ether e) in CCl_4 .

Eine Änderung von J_{AB} durch induktive Effekte der Substituenten am Arylring fällt offenbar weniger ins Gewicht, wie durch Vergleich der Kopplungskonstanten von 2- und 4-Methylstyrol (**3b** und **3c**, s. Tabelle 3.4) gezeigt werden kann: Beide Verbindungen sollten wegen der Ähnlichkeit der I- und M-Effekte des ortho- und des para-Tolylrestes annähernd gleiche J_{AB} -Werte aufweisen. Die tatsächlich be-

obachtete Abweichung der Kopplungskonstanten um ca. 50% muß also sterische Ursachen haben.

Weisen nun die arylsubstituierten Olefine **3** und die entsprechenden Vinylolithiumverbindungen **41** eine ähnliche Substituentenabhängigkeit der Diederwinkel zwischen dem aromatischen Ring und der vinylischen Doppelbindung auf (es spricht nichts gegen diese Annahme), dann sollte die Differenz $\Delta J_{AB} = J_{AB}^{(41)} - J_{AB}^{(3)}$ wesentlich von der Substitution von H in **3** durch Li in **41** mitbestimmt werden. Am klarsten erscheint dies bei der alkylsubstituierten Vinylolithiumverbindung **41q**, in der wegen der freien Drehbarkeit des tert-Butylrestes konformative Effekte naturgemäß entfallen.

Eine genauere Analyse der geminalen Kopplungskonstanten der Ethen-Derivate **41** in Tabelle 3.4 legt die Vermutung nahe, daß der Betrag von ΔJ_{AB} zumindest in der Tendenz ein Indiz für den partiell ionischen Charakter der C-Li-Bindung im Grundzustand und für die Leichtigkeit der Topomerisierung der Vinylolithiumverbindung sein könnte. Die im Folgenden abgeleitete Beziehung zwischen der freien Aktivierungsenthalpie ΔG^* der Diastereotopomerisierung von Vinylolithiumverbindungen mit terminaler Doppelbindung und deren geminalen Kopplungskonstanten basiert auf den nachstehenden Überlegungen.

Bereits in Kapitel 1 wurde vermutet, daß die Diastereotopomerisierung der untersuchten Vinylolithiumverbindungen über ein vorgelagertes Dissoziationsgleichgewicht verläuft, bei der die C-Li-Bindung heterolytisch getrennt wird. Die Gesamtaktivierungsenergie der Topomerisierung setzt sich also aus der Dissoziationsenergie und aus der eigentlichen Aktivierungsenergie der Isomerisierung zusammen. Liegt nun bereits im Grundzustand eine vorwiegend ionische Bindung vor, so ist der Energiebedarf zur völligen Abtrennung des Lithiums geringer als bei überwiegend kovalenter Bindung und damit auch die Gesamtaktivierungsenergie der Topomerisierung kleiner. Dies kommt in der Lösungsmittelabhängigkeit der Aktivierungsenergie zum Ausdruck: Mit steigender Solvenspolarität nimmt sowohl der ionische Charakter der C-Li-Bindung als auch die Isomerisierungsgeschwindigkeit zu (vgl. Lit.⁴⁻¹²). So sind die olefinischen Protonen des 1-Lithio-1-naphthylethens (**41m**) bei Raumtemperatur in THF ($\mu = 1.63$ D) bereits koalesziert, während sie in Diethylether ($\mu = 1.15$ D) oder gar Pentan/Hexan ($\mu = 0$ D) noch weit unterhalb der Koaleszenz liegen.

Andererseits ist bekannt, daß elektropositive Substituenten in β -Position die 2J -Kopplung zu "positiveren" Werten verschieben¹⁶⁴ (vgl. hierzu auch Lit.¹⁶⁵ zur Abhängigkeit der geminalen Kopplungskonstanten von induktiven Effekten der β -

Substituenten). Zunehmender ionischer Charakter der C-Li-Bindung ist nun aber gleichbedeutend mit zunehmender Elektropositivität des Lithiums in der Bindung. Man erwartet also für eine partiell ionische C-Li-Bindung größere (positive) geminale Kopplungskonstanten zwischen den olefinischen Protonen als bei mehr kovalenter Bindung. Auch dies läßt sich sehr schön an der Lösungsmittelabhängigkeit der J_{AB} -Werte in Tabellen 3.2 und 3.4 ablesen: Erwartungsgemäß findet man die größeren Kopplungskonstanten bei höherer Solvenspolarität, welche einen stärker ionischen Bindungscharakter begünstigt.

Da aber Verbindungen mit unterschiedlichen aromatischen Substituenten zu vergleichen sind, muß der Einfluß des Arylsystems auf ${}^2J_{AB}$ eliminiert werden. Dies gelingt durch die Verwendung der Differenzen ΔJ_{AB} , die in der Tabelle 3.5 den freien Aktivierungsenthalpien ΔG^* für die Diastereotopomerisierung von α -Lithio-Styrol-Derivaten gegenübergestellt sind.

Tabelle 3.5: ΔG^* -Werte der Diastereotopomerisierung bei 27°C und ΔJ_{AB} -Werte der Vinylolithiumverbindungen 41

Eintrag-Nr.	41	R	Lsgm.	ΔG^* (kJ/mol) ^a	ΔJ_{AB} (Hz)
1	a	C ₆ H ₅	Pentan	107.9 (25.8) ^{b, 16}	4.0
2	a	C ₆ H ₅	Ether	94.6 (22.6) ¹⁶	5.0
3	a	C ₆ H ₅	TMEDA	76.6 (18.3) ¹⁶	6.0
4	a	C ₆ H ₅	THF/TMEDA	74.1 (17.7) ¹⁶	6.0
5	a	C ₆ H ₅	THF	73.6 (17.6) ¹⁶	6.5
6	a	C ₆ H ₅	THF/HMPT	51.5 (12.3) ¹⁶	7.5
7	b	2-C ₆ H ₄ CH ₃	THF	70.3 (16.8) ¹⁶	6.2
8	d	2,6-C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂	THF	66.1 (15.8) ¹⁶	6.1
9	m	1-Naphthyl	THF	56.6 (13.6)	7.3
10	-	2-C ₆ H ₄ -CH(CH ₃) ₂	THF	70.0 (16.7) ¹⁶	6.3

a) Werte in Klammern: kcal/mol; b) Werte geschätzt.

Die ΔG^* -Werte wurden aus der Aktivierungsenthalpie ΔH^* und der Aktivierungsentropie ΔS^* berechnet, welche aus entsprechenden Arrhenius-Diagrammen erhalten wurden (zur Herkunft der Daten s. weiter unten). Für die Einträge Nr. 1 und 2 standen nur Werte für die Geschwindigkeitskonstante k der Topomerisierung bei

27°C zur Verfügung (für Eintrag Nr. 1 geschätzt¹⁶); die freie Aktivierungsenthalpie wurde in diesen Fällen mit Hilfe der Eyring-Gleichung bestimmt. Durch zahlreiche Vergleichsrechnungen an den Einträgen Nr. 3 bis 10, bei denen ΔG^* für verschiedene Temperaturen sowohl aus den Arrhenius-Plots, als auch nach der Eyring-Beziehung bestimmt wurden, konnte sichergestellt werden, daß für den sog. "Durchlässigkeitsfaktor" χ der Eyring-Gleichung innerhalb enger Grenzen $\chi = 1.0$ gilt. Dieser Faktor zeigte keine Temperatur- oder Substratabhängigkeit und wurde daher auch für die Berechnung der freien Aktivierungsenthalpien der Einträge Nr. 1 und 2 angenommen.

Mit Ausnahme des Eintrags Nr. 9 (s. Kapitel 3.3.1.4.) stammen alle zur Berechnung der ΔG^* -Werte verwendeten Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter (ΔH^* , ΔS^*) von E. Lattke¹⁶.

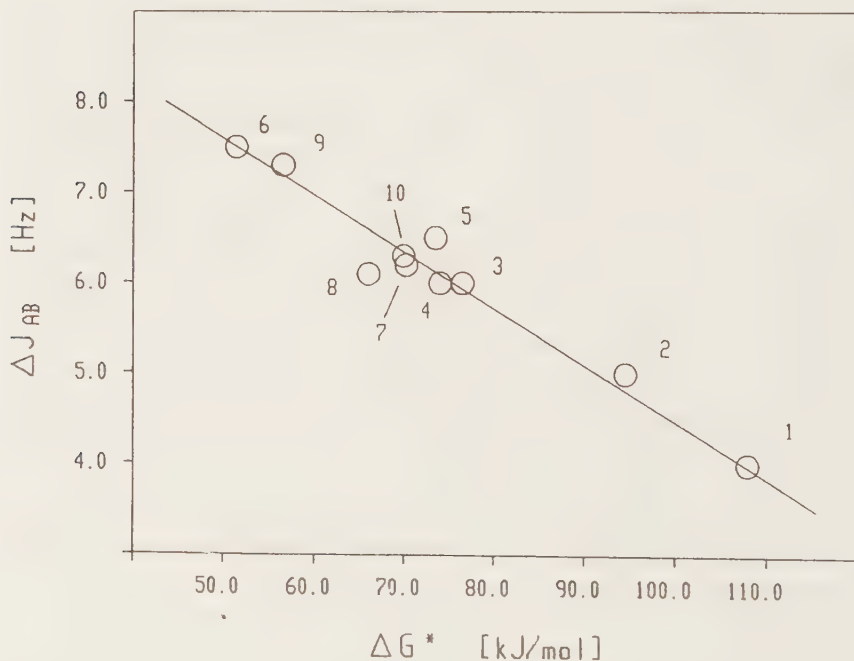


Abbildung 3.1: Korrelation zwischen ΔG^* und ΔJ_{AB} bei 27°C. Die Nummern beziehen sich auf die Einträge der Tabelle 3.5.

Die Abbildung 3.1 verdeutlicht, daß zwischen ΔG^* und ΔJ_{AB} tatsächlich eine in guter Näherung lineare Abhängigkeit besteht; als Daten wurden die Werte der Tabelle 3.5 herangezogen. Durch lineare Regression erhält man die Gleichung der Ausgleichsgeraden mit einem Korrelationskoeffizienten von 0.98:

$$\Delta G^* (27^\circ\text{C}) = (171.5 \pm 7.8) - (16.0 \pm 1.3) \cdot \Delta J_{AB} \text{ (kJ/mol)}$$

Das am leichtesten topomerisierende **41a** ($\Delta G^* = 51.5$ kJ/mol in THF/HMPT weist auch den größten Betrag von ΔJ_{AB} (7.5 Hz) auf, gefolgt vom Naphthyl-substituierten Lithioethen **41m** ($\Delta G^* = 56.6$ kJ/mol in THF, $\Delta J_{AB} = 7.3$ Hz). Das in Pentan mit $k \leq 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ bereits relativ konfigurationsstabile **41a**¹⁶ bildet erwartungsgemäß das andere Extrem ($\Delta G^* \approx 107.9$ kJ/mol, $\Delta J_{AB} = 4$ Hz). Leider existieren von den übrigen Vinylolithiumverbindungen der Tabellen 3.4 bzw. 3.3 mit terminaler Doppelbindungen, die nicht in Tabelle 3.5 erscheinen, keine Aktivierungsparameter oder Geschwindigkeitskonstanten der Topomerisierung. Man sollte jedoch mit großer Wahrscheinlichkeit erwarten, daß z.B. das tert-Butyl-substituierte **41q**, das den mit 3.5 Hz in THF/Hexan kleinsten Betrag der ΔJ_{AB} -Werte in Tabelle 3.4 aufweist, aufgrund der oben angegebenen Beziehung mit einer freien Aktivierungsenthalpie von ca. 116 kJ/mol topomerisiert, also auch in THF/Hexan 3:1 weitgehend konfigurationsstabil ist. In Ether ($\Delta J_{AB} = 2.8$ Hz) sollte ΔG^* sogar ca. 127 kJ/mol betragen. Entsprechende Überlegungen für die Vinylolithiumverbindungen **41c**, **41e**, **41f** und **41h** lassen freie Aktivierungsenthalpien von ca. 80, 74, 85 bzw. 93 kJ/mol in THF erwarten. Bestätigende Messungen stehen jedoch noch aus. Qualitativ ist dagegen bekannt¹⁶, daß 4-Methyl-lithiostyrol **41c** in THF langsamer topomerisiert als Lithiostyrol **41a** ($\Delta G^* = 73.6$ kJ/mol); wenigstens in der Tendenz ist also zumindest die Extrapolation für **41c** gerechtfertigt.

Die Schwierigkeit, eine größere Anzahl von Aktivierungsparametern für die Topomerisierung von Vinylolithiumverbindungen zu erhalten, besteht darin, daß die Geschwindigkeitskonstanten relativ stark mit der methodisch bedingten LiBr-Konzentration und mit der Konzentration der Lithiumverbindung schwanken. Darüberhinaus sind Geschwindigkeitskonstanten gerade an den für die Regressionsanalyse interessanten Verbindungen mit sehr langsamer und sehr rascher Topomerisierung nur schwer zu erhalten: Bei den konfigurationsstabilen alkyisubstituierten Lithioethenen ist die Geschwindigkeit u.U. bereits so langsam, daß sie sogar mit konventionellen Methoden kaum bestimmt werden kann¹⁶, da die Lebensdauer der Verbindungen **41** in Lösung als limitierender Faktor wirkt. Gleiches gilt für sehr rasch isomerisierende Verbindungen, die sich erfahrungsgemäß in kürzester Zeit zersetzen. Weitere Untersuchungen zur Absicherung der oben formulierten Bezie-

hung $\Delta G^* = f(\Delta J_{AB})$ sind deshalb nötig. Sollten auch zukünftige Messungen zu übereinstimmenden Ergebnissen führen, wäre damit eine einfache empirische Methode zur Abschätzung der freien Aktivierungsenthalpie für diejenigen Fälle gefunden, bei denen eine direkte Bestimmung der Topomerisierungsgeschwindigkeit von Vinylithiumverbindung aus Gründen der Lebensdauer nicht möglich ist.

3.3.1.3. Der differentiale Linienbreiteneffekt im AB-System der olefinischen Protonen

Bei der ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchung von 1-arylsubstituierten Vinylithiumverbindungen mit terminaler Doppelbindung fand E. Lattke¹⁶, daß das olefinische AB-System gelegentlich bemerkenswert unsymmetrisch ausgebildet war. Das bei höherem Feld absorbierende Signal des zum Lithium cis-ständigen Protons wies stets eine größere Linienbreite auf als das Signal des trans-Protons. Dieser differentiale Linienbreiteneffekt verschwand reversibel bei Erhöhung der Temperatur und wurde später auch an an einer Heteroatom-substituierten Vinylithiumverbindungen gefunden¹⁶⁶. Auch die in der vorliegenden Arbeit untersuchten 1-substituierten 1-Lithioethen-Derivate zeigten diese Unsymmetrie, ausgenommen die nur in Spuren nachgewiesene Biphenylverbindung 41h. Besonders bemerkenswert war das Auftreten des differentialen Linienbreiteneffektes bei der Verbindung 41q; bisher¹⁶ wurde er an 1-Alkyl-vinylithiumverbindungen nicht beobachtet. Die Abbildung 3.2 zeigt ein besonders ausgeprägtes Beispiel dieser unsymmetrischen Linienverbreiterung.



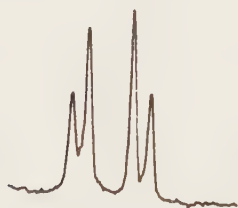
Abbildung 3.2: olefinisches AB-System der Verbindung 41m in Hexadeuteriobenzol/
Pentan 3:2

Die zitierte Arbeit von E. Lattke enthält eine breite Diskussion möglicher Ursachen für diesen Effekt, kommt aber zu keiner abschließenden Deutung. Als Erklärungsversuche werden unaufgelöste ^1H , ^7Li -Kopplung, Protonenrelaxation durch magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung zum Lithium und skalare Kopplung zum Quadrupolkern $^7\text{Lithium}$ erwogen. Orientierende Messungen der Relaxationsgeschwindigkeitskonstanten $1/T_1$ ließen jedoch bereits damals erkennen, daß dipolare Relaxation als alleinige Ursache nicht in Frage kam, da sich die u.U. beträchtliche Linienverbreiterung des Hochfeldsignals auf diese Weise nicht erklären ließ (l.c.). Ebenso hielt E. Lattke eine unaufgelöste ^1H , ^7Li -Kopplung zumindest für fragwürdig, da die entsprechende trans-Kopplung größer sein sollte als die cis-Kopplung, die Linienverbreiterung aber am cis-Proton gefunden wurde. Eine ^7Li -Entkopplung führte nicht zu einer Änderung des Spektrums (ebenfalls l.c.).

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ließ sich nun durch Verwendung des Isotops ^6Li eine unaufgelöste H , Li -Kopplung ebenso mit Sicherheit ausschließen wie eine Linienverbreiterung durch zeitlich veränderliche lokale magnetische Zusatzfelder, die durch die Quadrupol-Relaxation des Lithiumatoms hervorgerufen werden. Wegen des gegenüber ^7Li geringeren gyromagnetischen Verhältnisses und des kleineren Spins von ^6Li hätte eine unaufgelöste ^1H , ^6Li -Kopplung zu deutlich geringeren Linienbreiten führen müssen als eine entsprechende Kopplung mit ^7Li . Auch bei einer Linienverbreiterung durch die rasche Änderung der Spinzustände des Lithiumatoms infolge einer Quadrupol-Relaxation wäre bei der Verwendung von ^6Li eine Verringerung der beobachteten Unsymmetrie zu erwarten gewesen, da ^6Li gegenüber ^7Li ein um 2 Zehnerpotenzen kleineres Quadrupolmoment besitzt. Der differentiale Linienbreiteneffekt war jedoch auch in den ^6Li -markierten Verbindungen unverändert vorhanden.

Als weitere Ursachen für die Unsymmetrie des olefinischen AB-Systems kommen auch das Vorliegen vieler, differentiell unterschiedlicher Cluster oder Solvenskomplexe mit dynamischen Austauschphänomenen oder vom Lithium hervorgerufene elektrische Feldeffekte in Frage. Bemerkenswerterweise zeigten zwei der untersuchten Verbindungen in einigen Spektren einen "inversen" Effekt, bei dem das bei kleineren Feldstärken absorbierende, zum Lithium trans-ständige Proton eine größere Linienbreite aufwies. Dieser inverse Effekt trat bei der (durch Shapiro-Reaktion erzeugten) tert-Butyl-substituierten Vinylithiumverbindung 41q in THF/Hexan-Mischung auf; in Ether/Hexan (Darstellung durch Shapiro-Reaktion) oder in Ether (Darstellung durch Brom/Lithium-Austausch) wurde wie üblich eine Verbreiterung des Hochfeld-Signals beobachtet. Auch das ^6Li -markierte 1-Lithio-1-naphthylethen (41m) zeigte in Ether den inversen Effekt, während bei der gleichen, je-

doch ^7Li -markierte Verbindung in Ether die normale Verbreiterung des Signals mit kleinerer chemischer Verschiebung auftrat (Abb. 3.3). Eine plausible Erklärung für dieses ungewöhnliche Verhalten konnte bislang noch nicht gefunden werden.



Halbwertsbreiten:

Hochfeldsignal: 2.4 Hz

Tiefeldsignal: 3.0 Hz



Halbwertsbreiten:

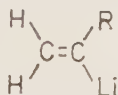
Hochfeldsignal: 3.1 Hz

Tiefeldsignal: 3.0 Hz

Abbildung 3.3: Inverser (oben) und normaler differentialer Linienbreiteneffekt (unten) der Verbindung **41m** in Ether

Die Auswertung einer größeren Anzahl von ^1H -NMR-Spektren, die einen Linienbreiteneffekt zeigten, ergab, daß dieser nicht an bestimmte Substituenten, an ein bestimmtes Lithiumisotop oder ein spezielles Lösungsmittel gebunden ist. Lediglich die Größe des Effektes scheint vom verwendeten Lösungsmittel beeinflusst zu werden; aufgrund der beträchtlichen Streuung gelang es jedoch nicht, eine Korrelation mit irgendwelchen makroskopischen Lösungsmittleigenschaften herzustellen. Die Tabelle 3.6 enthält ausgewählte Werte für die Halbwertsbreiten der olefinischen ^1H -NMR-Signale von Vinyl lithiumverbindungen in verschiedenen Lösungsmitteln.

Tabelle 3.6: Ausgewählte Werte^{*)} für die Halbwertsbreiten $\tau/2$ des olefinischen Hochfeld- und Tieffeldsignals der Vinyl lithiumverbindungen 41



Verb.	R	Lsgm.	$\tau/2$ (Hz)	
			Tieffeld	Hochfeld
41a	C ₆ H ₅	THF/Hexan	1.5	2.0
41b	2-C ₆ H ₄ -CH ₃	Pentan	2.0	2.5
		THF	2.0	4.0
41c	4-C ₆ H ₄ -CH ₃	Pentan	2.4	2.8
		THF	2.0	2.0
41d	2,6-C ₆ H ₃ -(CH ₃) ₂	Pentan/THF 10:1	2.0	1.3
		Ether	1.6	2.0
41e	3,5-C ₆ H ₃ -(CH ₃) ₂	Hexan/THF 10:1	1.0	1.1
		THF	1.5	1.6
41f	2,4,6-C ₆ H ₃ -(CH ₃) ₃	Ether	1.8	2.0
		Ether/Hexan	1.7	2.2
		Isopentan/THF 10:1	2.0	2.0
		Isopentan	ca.20	3
41g	3-C ₆ H ₄ -CF ₃	Isopentan	4.0	5.0
41m	Naphthyl	C ₆ D ₆ /Pentan 3:1	3.9	7.0
		Ether	3.0	2.4
		Hexan/Pentan	2.0	2.4
		Hexan/Pentan/Spur THF	2.8	3.6
		Hexan/Pentan/10%THF	2.4	2.8
		Hexan/Pentan/22%THF	1.3	1.8
		THF	3.5	4.0
41q	tert-Butyl	Ether	2.0	2.2
		THF/Hexan	1.2	1.0
		Ether/Hexan	1.8	1.6

^{*)} Diese Werte unterliegen meist starken Schwankungen

Eine endgültige Aufklärung der Ursachen des differentialen Linienbreiteneffektes ist mit dem zur Verfügung stehenden experimentellen Material derzeit noch nicht möglich. Sollte es jedoch gelingen, den Linienbreiteneffekt an einer eindeutig monomeren Vinylolithiumverbindung nachzuweisen, würde dies sowohl "isomere" Cluster als auch dynamische Austauschphänomene innerhalb der Cluster als Ursache ausschließen. Die Tatsache, daß unsymmetrische olefinische AB-Systeme auch bei Vinylolithiumverbindungen gefunden wurden, deren α -Kohlenstoffatom im ^{13}C -NMR-Spektrum mit nur einem Lithiumatom koppelten (s. Kapitel 3.3.2.2.), reicht als Ausschließungskriterium noch nicht aus, da die C,Li-Kopplung keine zur Bestimmung des Aggregationsgrades hinreichende Observable darstellt.

3.3.1.4. Reaktionsgeschwindigkeit und Aktivierungsparameter der Diastereotopomerisierung des 1-⁶Lithio-1-naphthylethens (41m)

Chemische Austauschprozesse, die nicht zu chemisch veränderten Produkten führen (Topomerisierungen^{14,15}), lassen sich mit klassischen Methoden der Reaktionskinetik nicht untersuchen. Hier bietet sich die dynamische NMR-Spektroskopie als geeignetes Werkzeug an. Die Analyse der Linienform gestattet eine relativ genaue Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Topomerisierung im Bereich des schnellen Austausches mit typischen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von $k \approx 10^0 - 10^3$. Bereits 10 Jahre nachdem es den Gruppen um E.M. Purcell¹⁶⁷ und F. Bloch¹⁶⁸ gelungen war, Kernspinresonanz an kondensierter Materie nachzuweisen, existierten Lösungen zur Simulation der Linienform ungekoppelter Kerne in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit des chemischen Austausches¹⁶⁹. Ende der sechziger Jahre wurden dann vereinheitlichte mathematische Formalismen entwickelt, mit denen auch komplizierte Austauschphänomene der Analyse zugänglich waren^{170,171,172}.

Bei der Diastereotopomerisierung der Vinylolithiumverbindungen werden die Positionen A und B (s. Schema 3.1) ineinander übergeführt; man beobachtet also im Kernresonanzspektrum, eine durch den chemischen Austausch bedingte Linienverbreiterung, die schließlich zur Koaleszenz der beobachteten Signale führt, wenn die Topomerisierung auf der NMR-Zeitskala genügend rasch verläuft. Da die dynamische Kernresonanzspektroskopie schon bereits seit 2 Jahrzehnten als Standardmethode zur Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten dient, ist es überflüssig, deren Grundlagen und Technik an dieser Stelle zu diskutieren.

Schema 3.1

In dieser Arbeit wurde lediglich **41m** ($A = B = \text{H}$, $\text{Ar} = 1\text{-Naphthyl}$) untersucht, da nur diese von den neu dargestellten Lithiumverbindung in THF hinreichend rasch topomerisierte, um durch Linienformanalyse auswertbare Spektren zu erhalten. Bereits in Ether als Lösungsmittel topomerisierte **41m** zu langsam.

Die durch Linienformanalyse erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten k_ψ beruhen auf der Annahme einer Reaktionsordnung pseudo-erster Ordnung. Der mit der Unkenntnis der wahren Reaktionsordnung verbundene Fehler bei der Bestimmung von ΔS^* und ΔG^* ist jedoch relativ gering¹⁶, so daß auf die Berechnung korrigierter Geschwindigkeitskonstanten verzichtet wurde, da dies die (aufwendige) Bestimmung der Reaktionsordnung erfordert hätte. Die Tabelle 3.7 enthält die durch Simulation des olefinischen Teilspektrums mit Hilfe des Computer-Programmes INAB erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten k_ψ in Abhängigkeit von der Temperatur und deren absoluten Fehler. Die zur Simulation benötigten nicht austauschbedingten Linienbreiten unter den Bedingungen der jeweiligen Messung wurden an dem in der Probe enthaltenen Ethen als Referenzsignal ermittelt. Dieses Vorgehen berücksichtigt auch eine eventuelle Linienverbreiterung durch Feldinhomogenitäten.

Die Berechnung der Aktivierungsgrößen nach Arrhenius und Eyring erfolgte unter Verwendung der k_ψ -Werte aus Tabelle 3.7 mit dem Programm ACTEN¹⁷³, das die experimentellen Fehler bei der Regressionsanalyse berücksichtigt. Hierbei wurden die in Tabelle 3.8 zusammengefaßten Werte erhalten; vgl. auch Abbildung 3.4.

Tabelle 3.7: Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_ψ der Diastereotopomerisierung des 1-⁶Lithio-1-(1-naphthyl)-ethens **41m** 0.1M in THF (ca. 0.4M an zusätzlichem Li^+)

Temperatur (± 1.0 °C)	k_ψ (s^{-1})	Δk_ψ (s^{-1})
28.0	860.0	± 50.0
4.0	330.0	± 30.0
-14.0	130.0	± 10.0
-25.0	65.0	± 5.0
-34.0	37.0	± 3.0
-45.0	17.0	± 2.0
-58.0	6.0	± 1.0
-65.0	3.0	± 1.0

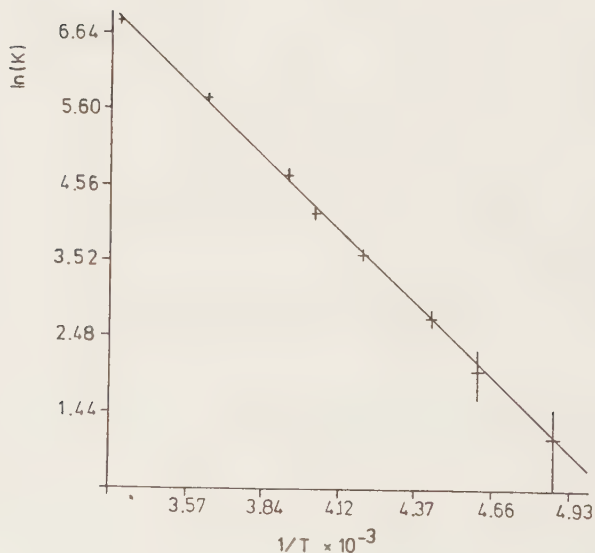


Abbildung 3.4: Arrhenius-Auftragung der Diastereotopomerisierung der Vinyl lithiumverbindung **41m**

Tabelle 3.8: Aktivierungsparameter der Diastereotopomerisierung von 41m

log A	8.3	± 0.1				
E _a	30.7	± 0.5	kJ/mol	(7.3	± 0.1	kcal/mol)
ΔH*	28.6	± 0.6	kJ/mol	(6.8	± 0.1	kcal/mol)
ΔS*	-93.5	± 2.2	J/mol·K	(-22.3	± 0.5	cal/mol·K)
ΔG ₂₇₃ *	54.1	± 1.2	kJ/mol	(12.9	± 0.3	kcal/mol)

Um einen radikalischen Topomerisierungsmechanismus auszuschließen, der im übrigen auch mit den im Kapitel 3.3.1.2. angestellten Überlegungen nicht vereinbar ist, wurde eine Probe der Vinylolithiumverbindung 41m (aus der gleichen Charge wie die der Linienformanalyse) mit einer katalytischen Menge Naphthalin versetzt, welches Radikationen bilden kann. Dabei trat jedoch nur Zersetzung ein.

3.3.1.5. ¹H-NMR-Spektren der aromatischen Protonen

Die Analyse der chemischen Protonen-Verschiebungen im Aromatenteil der Vinylolithiumverbindungen 41 erlaubt Rückschlüsse auf die π-Elektronendichte am jeweils benachbarten C-Atom. Hierzu müssen aber die Zuordnung und die genauen chemischen Verschiebungen der meist stark gekoppelten aromatischen Protonensignale bekannt sein. Dies gelingt in der Regel nur durch eine Computersimulation des entsprechenden Teilspektrums, z.B. mit dem Programm LAME77¹⁷⁴. Eine entsprechende Simulation für die Vinylolithiumverbindungen 41a - d und 41j war bereits literaturbekannt¹⁶. Die neu dargestellten Lithiostyrole 41e (3,5-Dimethyl-substituiert) und 41f (2,4,6-Trimethyl-substituiert) hatten so einfache aromatische Teilspektren, daß sich eine Simulation erübrigte. Die Naphthylverbindung 41m konnte nicht frei von aromatischen Verunreinigungen erhalten werden, sodaß eine genaue Analyse des Naphthylspektrums von vornherein aussichtslos war. Gleiches gilt für die nur in Spuren nachgewiesene p-Biphenyl-Verbindung 41h. Das in polaren Lösungsmitteln unbeständige 3-Trifluormethyl-α-lithiostyrol 41g konnte nur in Isopentan aufgenommen werden und zeigte bei 80 MHz ein nur gering aufgespaltenes aromatisches Multiplett-Signal, das sich nicht zur Simulation eignete. Allein das aromatische Teilspektrum des Enolats von 1-Phenyl-3,3-dimethyl-butan-2-on (1s) ließ sich erfolgreich simulieren¹⁷⁵ (Abb. 3.5).

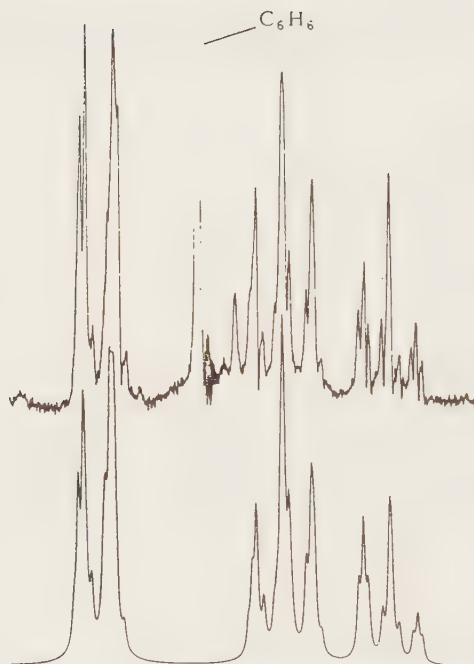


Abbildung 3.5: Simulation des aromatischen ^1H -NMR-Teilspektrums von **1s**-Enolat in THF bei 80 MHz

Die chemischen Verschiebungen der aromatischen Protonen der Lithiumverbindungen **41** und die daraus abgeleiteten Ladungsdichten am jeweils direkt gebundenen Kohlenstoffatom sind in Kapitel 3.3.2.3. aufgelistet. Aus Gründen der besseren Vergleichbarkeit werden diese auch erst an der angegebenen Stelle zusammen mit den entsprechenden ^{13}C -NMR-Verschiebungen diskutiert.

Bei Vinylolithiumverbindungen, deren aromatisches Teilspektrum ein Spinsystem vom ABCD-Typ aufweist (in dieser Arbeit **41b**), absorbiert das ortho-Proton in Pentan bei höchstem Feld und zeigt eine relativ große Halbwertsbreite, die möglicherweise ebenfalls auf einem differentialen Linienbreiteneffekt beruht. Eine entsprechende Linienverbreiterung wurde bereits früher am 2-Isopropyl-lithiostyrol nachgewiesen¹⁶. Auch im ^1H -NMR-Spektrum der Naphthylverbindung **41m** erscheint ein Dublett-Signal der relativen Intensität 1 deutlich von den übrigen aromatischen Signalen zu höherem Feld verschoben. Dieses Signal zeigt in unpolaren Lösungsmitteln keine weitere Feinstruktur ($J = 7 \text{ Hz}$), spaltet aber in THF oder

Ether zu einem nahezu basisliniengetrennten Doppeldublett mit $J = 6$ Hz und 1-2 Hz auf. Diese Aufspaltung bleibt bis zu Temperaturen von ca. -70°C unverändert bestehen, darunter verbreitern sich alle Linien des ^1H -NMR-Spektrums. Eine entsprechende Kopplung sollten das ortho-H, das peri-H, H-4 oder H-5 aufweisen; wegen der Nahwirkung des Lithiums und in Analogie zu 2-substituierten Lithiostyrol-derivaten ist es jedoch plausibel, diesem Signal das ortho- oder peri-H zuzuordnen. Für ein weiteres, gegenüber den restlichen aromatischen Signalen zu tiefem Feld verschobenes Proton (mc) mit stark lösungsmittelabhängiger Verschiebung (7.81 - 8.33 ppm) existiert bislang kein gesichertes Zuordnungskriterium. Da für die Verbindung **41m** keine Vergleichsverbindungen existieren, ist eine Diskussion der chemischen Verschiebung der Naphthylprotonen ohne die (bei 7 koppelnden Kernen sehr aufwendige) Computer-Simulation zum Scheitern verurteilt. Entsprechende Untersuchungen müssen deshalb späteren Arbeiten überlassen werden.

3.3.2. Die ^{13}C -NMR-Spektren der Vinylithiumverbindungen **41**

Die ^{13}C -NMR-Spektroskopie erlaubt wesentlich direktere Aussagen über den Bau organischer Verbindungen als die in dieser Hinsicht nur mittelbar aussagefähige ^1H -NMR-Spektroskopie. Dies gilt in besonderem Maße für C-Atome, die keinen Wasserstoff tragen, wie z.B. die α -C-Atome der Vinylithiumverbindungen **41**. Hier sollte man über die C,Li-Kopplung und den Verschiebungsdifferenzen der vinyli-schen Kohlenstoffatome relativ zu den Olefinen **3** Aussagen über den Charakter der C,Li-Bindung und über den minimalen Aggregationsgrad dieser Derivate erhalten. Die Verschiebungsdifferenz der aromatischen Kerne sollte Rückschlüsse auf die π -Elektronendichte im Arylsystem und somit auch indirekt auf die Konformation der Lithiostyrole zulassen.

Wegen der geringeren Multipletaufspaltung am Signal des besonders interessierenden α -C-Atoms wurden die Verbindungen **41** mit dem Lithium-Isotop ^6Li ($I = 1$ gegenüber $3/2$ von ^7Li) markiert. Dies führte darüberhinaus wegen des um den Faktor 56 geringeren Quadrupolmomentes von ^6Li auch zu schärferen ^{13}C -Linien. Die in der Literatur²⁰ propagierte 100proz. Markierung des α -C-Atoms durch das Kohlenstoff-Isotop ^{13}C erwies sich dagegen nicht nur als unnötig, sondern hätte auch zum Verlust von Information aus den übrigen ^{13}C -NMR-Signalen der Lithio-Olefine **41** geführt. Die Verwendung von Verbindungen mit natürlichem Kohlen-

stoffisotopengehalt erwies sich als ausreichend. Das in einigen Spektren schlechte Signal/Rauschverhältnis am α -C-Atom hätte auch durch höhere Konzentrationen an Vinylolithiumverbindung (typischerweise 0.1 - 0.3 molare Lösungen) oder längere Akkumulationszeiten kompensiert werden können. Auch auf die Verwendung von deuterierten Lösungsmitteln wurde verzichtet; die Stabilisierung des Spektrometers erfolgte entweder intern an zugesetztem Hexadeuteriobenzol oder an einer externen ^{19}F -Probe. Zwei Beispiele der so erreichbaren Spektrenqualität und der Zuordnung durch ^{13}C , ^1H -Kopplung sind auf den übernächsten Seiten 87a (41c) und 87b (41f) abgebildet.

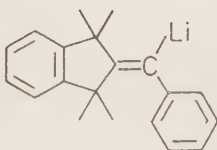
Das β,β -Dimethyl- α -lithiostyrol **41j**, das in THF oberhalb von -40°C einer raschen Allylumlagerung unterliegt¹⁷⁶, konnte durch Herstellung der Lösung bei tiefer Temperatur und ständige sorgfältige Kühlung (s. experimenteller Teil) erstmals in THF längere Zeit unzersetzt erhalten und spektroskopiert werden.

3.3.2.1. Die ^{13}C -NMR-Spektren der vinylichen C-Atome

Besonderes Interesse galt der Untersuchung des vinylichen ^{13}C -NMR-Teilspektrums, da hier einige, wegen der nur spärlich veröffentlichten ^{13}C -NMR-Daten von Vinylolithiumverbindungen^{16,20,26,177} bisher nur wenig untersuchte Effekte auftraten. Die gefundenen chemischen Verschiebungen der Vinylolithiumverbindungen **41** sind zusammen mit denen der entsprechenden Olefine **3** und den Verschiebungsdifferenzen $\Delta\delta = \delta(\mathbf{41}) - \delta(\mathbf{3})$ in Tabelle 3.9 (S. 88f) aufgeführt.

Das 1-Lithio-3-trifluormethylphenyl-ethen **41g** zersetzte sich so rasch, daß nur das Signal des α -C-Atoms mit Sicherheit bestimmt werden konnte. Die p-Biphenylylverbindung **41h** wurde nur in so geringer Menge erhalten, daß die Aufnahme eines ^{13}C -NMR-Spektrums aussichtslos erschien; die Tabelle 3.9 enthält deshalb nur die bisher ebenfalls unbekannten ^{13}C -NMR-Verschiebungen des Olefins **3h**.

Besonders augenfällig sind die starken Tieffeldverschiebungen $\Delta\delta(\alpha)$ der Vinylolithiumverbindungen, die mit $\Delta\delta = 57 - 78$ ppm eine ausgeprägte Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel und von der Anwesenheit von ortho-Substituenten zeigen. So liegt die Verschiebungsdifferenz gegenüber dem entsprechenden Olefin 3 aller ortho-substituierter Vinylolithiumverbindungen (**41b,d,f** und die Naphthylverbindung **41m**) in THF zwischen 76.8 und 77.8 ppm. Die aus Literaturwerten^{1,6} errechnete Verschiebungsdifferenz des 2-Isopropyl- α -lithiostyrols (nicht in Tabelle 3.9) von 73.5 - 75.1 ppm liegt im gleichen Bereich. Die sterisch weniger gehinderten Styrolderivate **41c** (4-methyl-substituiert), **41e** (3,5-dimethyl-substituiert) und **41j** (β,β -Dimethyl-lithiostyrol) weisen dagegen in THF eine um ca. 7-9 ppm geringere Verschiebungsdifferenz von ca. 69 - 70 ppm gegenüber den Olefinen **3c**, **3e** und **3j** auf. Auch hier ist mit den ebenfalls aus Literaturangaben (l.c. und Lit.^{2,6}) errechneten Werten von 68.2 ppm für das unsubstituierte Lithiostyrol **41a** und von 65.2 ppm für 2-(1-Lithio-phenylmethyliden)-1,1,3,3-tetramethylindan **59a** (nicht in Tabelle 3.9) eine relativ gute Konstanz der $\Delta\delta(\alpha)$ -Werte zu verzeichnen.

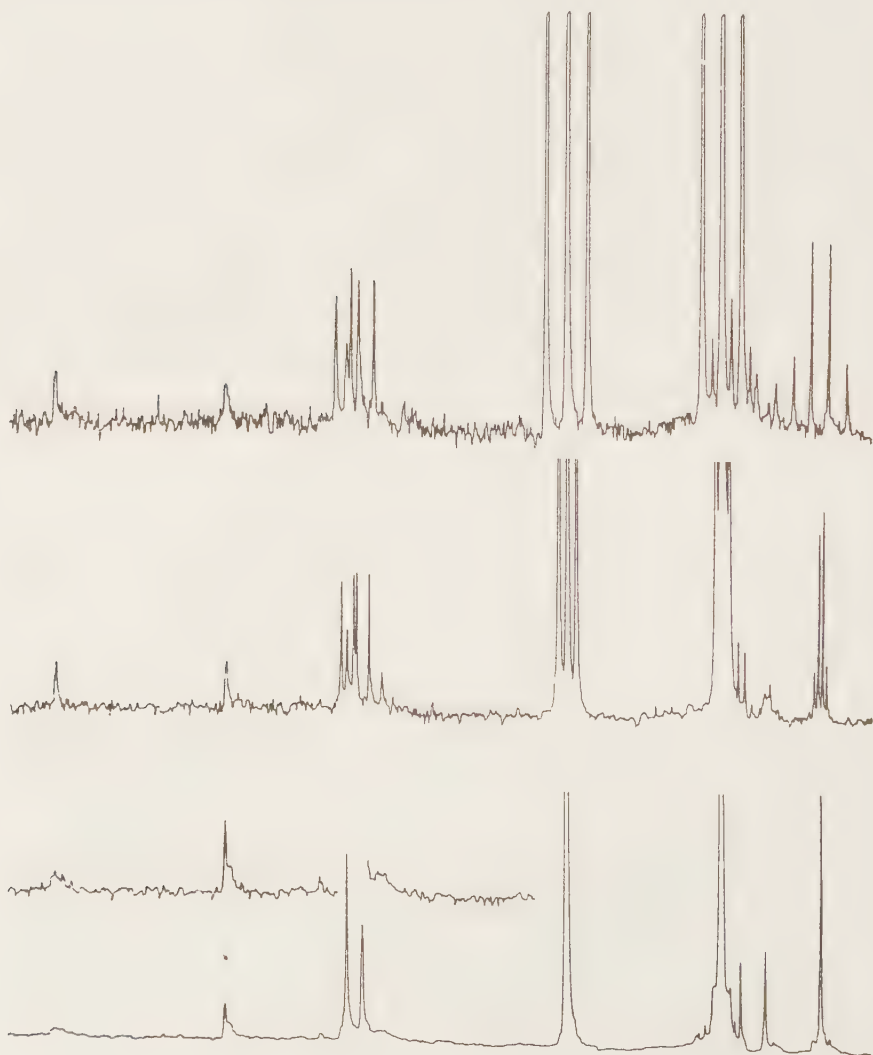


59a

Bei den Verbindungen **41b**, **41f** und **41j** sind die $\Delta\delta(\alpha)$ -Werte in Diethylether wiederum innerhalb enger Grenzen um ca. 10 ppm geringer als in THF; das 2-Lithio-3,3-dimethyl-but-1-en **41q** zeigt mit 66.8 ppm eine ähnliche Verschiebungsänderung. In (Iso-)Pentan schließlich werden die geringsten Verschiebungsänderungen gefunden, nämlich 60.5 ppm für **41a** (aus Literaturangaben für **41a** und **3a**^{1,6}), 61.2 ppm für **41b** und 59.3 ppm für **41g**.

Weitere $\Delta\delta(\alpha)$ -Werte sind noch für das Vinylolithium selbst (59.9 ppm in THF nach Lit.^{1,7,7} und Lit.^{1,7,9}), für Cyclohexylden-lithiomethan (**44**; 54.5 ppm in Methyltetrahydrofuran (MTHF)^{2,0}), 1-Cyclohexylden-1-lithiopentan (**45**; 51.5 ppm in

^{13}C -NMR-Totalspektrum der Verbindung 41c bei Raumtemperatur (unten: ^1H -
rauschenkoppelt; Mitte: teilentkoppelt; oben: gated decoupled):



^{13}C -NMR-Totalspektrum der Verbindung 41f bei Raumtemperatur (unten: ^1H -
rauschenkoppelt; Mitte: teilentkoppelt; oben: gated decoupled):

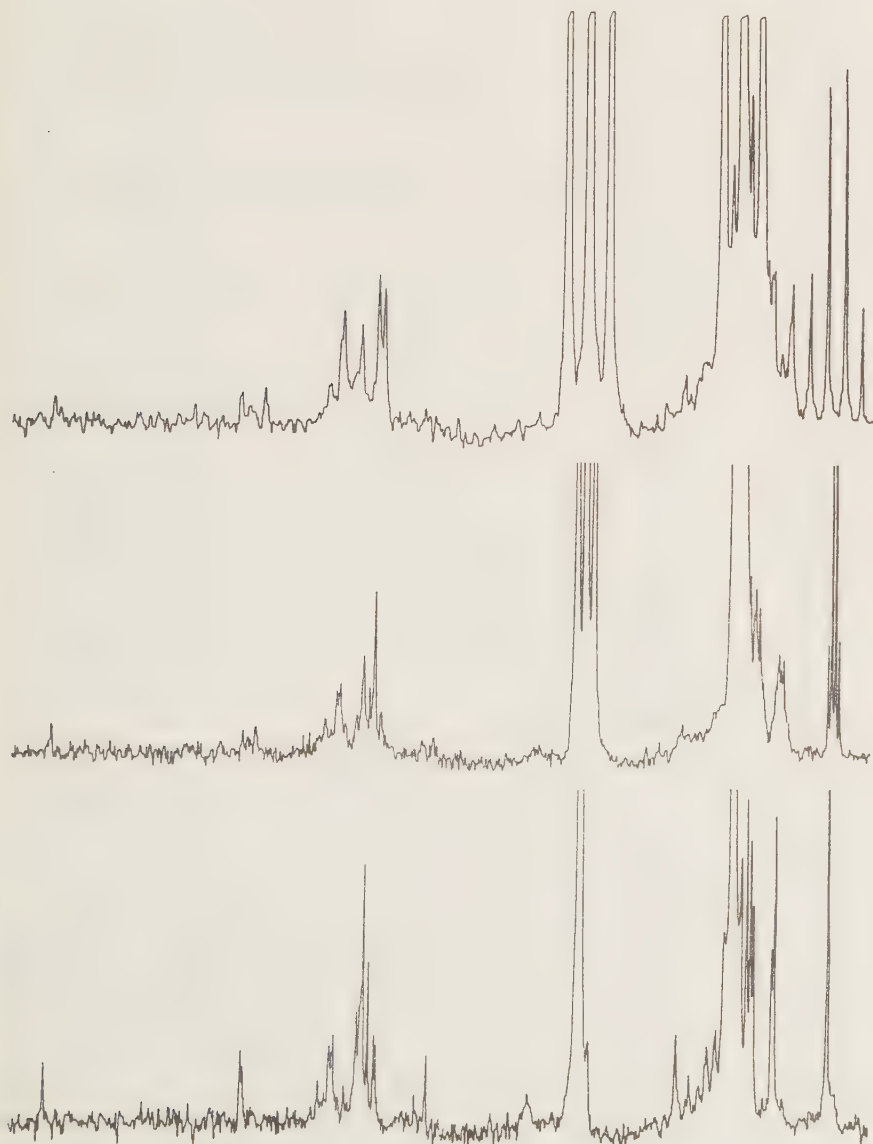


Tabelle 3.9: ^{13}C -NMR-Verschiebungen von $\alpha\text{-C}$ und $\beta\text{-C}$ der Vinyl lithiumverbindungen **41i**, der Olefine **3** und die Differenzen $\Delta\delta = \delta(41) - \delta(3)$ in ppm sowie die entsprechenden Werte der Quecksilberverbindung **52** und der Zinnverbindung **53**

$$\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{A} - \text{C} = \text{C} - \text{X} \\ | \\ \text{B} \end{array}$$

A, B X									
Verb.	R	Lsgm.	Temp. (°C)	α-C	α-C (Olefin 3)	Δδ (α)	β-C	β-C (Olefin 3)	Δδ (β)
41b	2-C ₆ H ₄ -CH ₃	Isopentan	+ 23	196.2	135.4 ^{a)}	61.2	122.2	113.6 ^{a)}	8.6
		Ether	+ 23	202.3	135.4 ^{a)}	66.9	120.4	113.6 ^{a)}	6.8
		THF	-126.8	212.0	135.4 ^{a)}	76.6	110.0	113.6 ^{a)}	-3.6
41c	4-C ₆ H ₄ -CH ₃	THF	- 88.1	207.0	136.7 ¹⁶	70.3	118.0	112.4 ¹⁶	5.6
41d	2,6-C ₆ H ₃ -(CH ₃) ₂	THF	-115.1	212.1	135.2 ^{b)}	76.9	107.8	119.4 ^{b)}	-11.6
41e	3,5-C ₆ H ₃ -(CH ₃) ₂	THF	- 32.2	206.2	137.1 ^{b)}	69.1	118.7	113.4 ^{b)}	5.3
41f	2,4,6-C ₆ H ₂ -(CH ₃) ₃	Ether	+ 23	204.0	134.8 ^{a)}	69.2	119.5	119.0 ^{c)}	0.5
53	2,4,6-C ₆ H ₂ -(CH ₃) ₃	THF	-113.1	212.6	134.8 ^{a)}	77.8	109.7	119.0 ^{c)}	-9.3
		CDCl ₃	+ 23	156.0	134.8 ^{a)}	21.2	128.0	119.0 ^{c)}	9.0
41g	3-C ₆ H ₄ -CF ₃	Isopentan	+ 23	195.0	135.7 ^{d)}	59.3	--	115.6 ^{d)}	--

(Fortsetzung nächste Seite)

Tabelle 3.9 (Fortsetzung)

Verb.	R	Lsgm.	Temp. (°C)	α -C	α -C (Olefin 3)	$\Delta\delta$ (α)	β -C	β -C (Olefin 3)	$\Delta\delta$ (β)
4lh	4-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₅			--	136.5 ^{b)}	--	--	113.9 ^{b)}	--
52	C ₆ H ₅	Ether	+ 23	--	137.2 ^{e)}	--	--	113.7 ^{e)}	--
4lj	C ₆ H ₅	Ether	- 50.6	140.9	125.4 ^{c)}	15.5	152.9	134.7 ^{c)}	18.2
		Ether ^{f)}	- 95	183.3	125.4 ^{c)}	57.9	134.4	134.7 ^{c)}	-0.3
		Ether ^{g)}	- 95	184.2	125.4 ^{c)}	58.8	133.9	134.7 ^{c)}	-0.8
		THF	- 126	194.6	125.7 ^{e)}	57.3	136.8	134.7 ^{c)}	2.1
		THF ^{f)}	- 125	195.0	125.7 ^{e)}	69.3	121.1	135.3 ^{e)}	-14.3
4lm	1-Naphthyl	THF	- 82.5	211.2	134.4 ^{b)}	76.8	111.9	117.0 ^{b)}	-5.4
4lq	tert-Butyl	Ether	- 88.1	174.2	108.5	66.8	113.3	149.3	-34.8

a) in CS₂¹⁶³; b) in CDCl₃; c) in Ether; d) Verschiebung in C₆H₆¹⁷⁸; e) in THF; f) unter Zusatz von ⁶LiBr; g) 2. Form unter Zusatz von ⁶LiBr.

Die Verschiebungen der Olefine 3 ohne Lösungsmittelangabe wurden im gleichen Lösungsmittel wie die entsprechenden metallorganischen Verbindungen bestimmt.

MTHF²⁰) und 1,2-Bis-cyclohexylden-1-lithiohex-1-en (46; 64.2 ppm in MTHF²⁰) bekannt; diese Verbindungen wurden im Kapitel 3.0. kommentiert.

Wegen der unterschiedlichen Umgebung des α -C-Atoms in den zuletzt genannten Beispielen ist die dort beobachtete kräftige Streuung der Verschiebungsdifferenzen wenig überraschend. Demgegenüber sind die meisten $\Delta\delta(\alpha)$ -Werte der Tabelle 3.9 untereinander relativ gut vergleichbar: mit Ausnahme der Verbindungen 52, 53 und 41q handelt es sich ausschließlich um " α -Lithiostyrol-Derivate". Die viel geringere Tieffeldverschiebung der weniger polaren Quecksilber- (52) und Zinn-Derivate (53) legt nahe, daß die $\Delta\delta(\alpha)$ -Werte wesentlich durch die Bindungspolarität bestimmt werden. Auch die bei 52 und 53 sicherlich fehlende Beteiligung des olefinischen π -Elektronensystems an der Kohlenstoff-Metallbindung sollte Auswirkungen auf die Verschiebungsänderung zeigen (s. unten). Basierend auf dem im Verhältnis zu früheren Arbeiten umfangreicheren Zahlenmaterial der Tabelle 3.9 ist es nun erstmals möglich, experimentelle Kriterien zur Deutung der starken Tieffeldverschiebung des α -C-Atoms von Vinylolithiumverbindungen beizusteuern. Diese charakteristische, schon früher beschriebene^{16,20,177} Verschiebungsänderung $\Delta\delta(\alpha)$ des ¹³C-Signals von vinylischen Kohlenstoffatomen beim Übergang von der C,H- zur C,Li-Verbindung, die auch bei arylischen^{20,177,180} und acetylenischen^{16,20,181} Derivaten beobachtet werden konnte, ist meines Wissens bisher noch nicht befriedigend gedeutet worden, jedoch vermutete bereits D. Seebach²⁰ hier einen Zusammenhang mit den von T.E. Williams, jr. und A. Streitwieser, jr. durchgeführten ab initio-Rechnungen¹⁶⁰: Diese sagen für den Übergang vom Ethylen zum Vinylianion, der das Vinylolithium mit partiell ionischer C-Li-Bindung implizit einschließt, einerseits eine Zunahme der σ -Elektronendichte am deprotonierten C-Atom, andererseits aber eine sehr starke Abnahme der π -Elektronendichte am carbanionischen Zentrum und eine Polarisierung der C-C- π -Bindung zur β -Position voraus.

Diese Modellrechnungen können nun mit dem vorliegenden Material qualitativ bestätigt werden: Mit steigender Solvenspolarität (Pentan < Ether < THF) wächst auch der partiell ionische Charakter der C-Li-Bindung, was nach den Vorhersagen von Streitwieser et al. zu einer Abnahme der π -Elektronendichte am lithiierten Kohlenstoffatom führen sollte. In Übereinstimmung mit der bereits früher geäußerten Vermutung²⁰, daß die dadurch bedingte Entschirmung des α -C-Atoms die aus der erhöhten Elektronendichte im sp^2 -Orbital resultierende diamagnetische Abschirmung bei weitem übertrifft, findet man in THF mit der höchsten Polarität tatsächlich auch die größten $\Delta\delta(\alpha)$ -Werte et vice versa.

Auch mit größer werdender sterischer Hinderung am α -C-Atom beobachtet man eine gegenüber den Olefinen 3 zunehmende Tieffeldverschiebung in den Lithiostyrol-derivaten 41. Einen Konformationseffekt kann man hier wohl ausschließen, da dieser in den $\Delta\delta$ -Werten bereits eliminiert sein sollte und auch die entsprechenden ^{13}C -Verschiebungen der α -Kohlenstoffatome der Olefine 3 keine Substituentenabhängigkeit zeigen. Eine durch sperrige Substituenten behinderte Solvation des Lithiums kann ebenfalls ausgeschlossen werden, da in diesem Fall eine geringere Tieffeldverschiebung resultieren müßte. Ohne genaue Kenntnis der Struktur der untersuchten Vinylolithiumverbindungen lassen sich jedoch keine Aussagen über die Ursachen dieses Effektes machen.

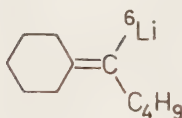
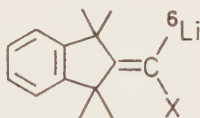
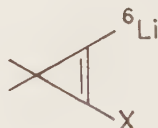
Die Verschiebungsdifferenzen der β -Kohlenstoffatome sollten eher von der π -Ladungsänderung als von direkten Nahwirkungseffekten durch das Metall bestimmt werden und sich zumindest qualitativ ebenso verhalten wie die der daran gebundenen Methylenprotonen (vgl. hierzu die Ausführungen in Kapitel 3.3.1.1.). Tatsächlich zeigten die untersuchten Verbindungen 41 im allgemeinen eine zunehmende Hochfeldverschiebung der ^{13}C -Signale des β -C-Atoms mit steigender Solvenspolarität oder sterischer Hinderung an der α -Position (s. Tabelle 3.9). Die erstgenannte Beobachtung steht in Übereinstimmung mit den Rechnungen von Streitwieser und Williams, die bei zunehmend ionischem C,Li-Bindungscharakter eine Erhöhung der π -Elektronendichte am β -Kohlenstoffatom vorhersagen. Allerdings zeigen nicht nur die bei fehlender sterischer Hinderung und/oder unpolaren Lösungsmitteln teilweise positiven Verschiebungsdifferenzen, sondern auch die noch positiveren $\Delta\delta$ -Werte der Quecksilber- (52) und Zinnverbindung (53), daß neben dem π -Mechanismus, der in 52 oder 53 sicher nicht zum Tragen kommt, noch eine Tieffeldverschiebung wirksam ist. Diese kommt wohl durch das Zusammenspiel mehrerer Faktoren zustande.

Ionische Zusätze erhöhen die Solvenspolarität und sollten aufgrund der vorangegangenen Ausführungen das α -C-Atom geringfügig zu tiefem, das β -C-Atom zu etwas höherem Feld verschieben. Beide Annahmen ließen sich bei der Zugabe von LiBr zu Ether- oder THF-Lösungen der Vinylolithiumverbindung 41j bestätigen (Tabelle 3.9), allerdings war die beobachtete Änderung nur sehr gering.

Die $\Delta\delta$ -Werte der α - und β -Kohlenstoffsignale sollten also ein grobes Maß für den ionischen Charakter der C-Li-Bindung darstellen.

3.3.2.2. Die ^{13}C , ^6Li -Kopplung am α -Kohlenstoffatom

Unmittelbare Aussagen über den minimalen Aggregationsgrad von Organolithiumverbindungen in Lösung erhält man aus der Multiplizität der ^{13}C , ^6Li -Kopplungsaufspaltung. Obwohl die Zahl entsprechender Untersuchungen in den letzten Jahren zunahm, seit Fraenkel²⁵ und Seebach²⁰ die Verwendung des Lithiumisotops ^6Li im größeren Stil propagierten, ist meines Wissens eine ^{13}C , ^6Li -Kopplung an Vinylolithiumverbindungen bisher nur an 5 Beispielen nachgewiesen worden: dem 1-Cyclohexyliden-1-lithiopentan 45²⁰, dem 2-(1-Lithio-phenylmethyliden)-1,1,3,3-tetramethylindan 59a²⁶, dem 2-Lithio-2-(1,1,3,3-tetramethyl-2-indanylidene)-ethannitril 59b^{26,182}, dem 1-Lithio-3,3-dimethylcyclopropen 60a²⁷ und dem 1-Lithio-3,3-dimethyl-2-trimethylsilylcyclopropen 60b²⁷.

4559a,b60a,b

59	X
a	C ₆ H ₅
b	CN

60	X
a	H
b	Si(CH ₃) ₃

In dieser Arbeit wurden ^{13}C , ^6Li -Kopplungen an 4 weiteren Vinylolithiumverbindungen gefunden (s. Tabelle 3.10 und Abbildung 3.6).

Das ^{13}C -NMR-Signal des α -C-Atoms der Vinylolithiumverbindung 41b spaltete erst bei der angegebenen Temperatur auf; bei noch tieferen Temperaturen erstarrte die Probe. Schon in nur ca. 60% höherer Konzentration in THF wurde ebensowenig eine Aufspaltung beobachtet wie bei Lösungen in Ether, in Isopentan oder in Isopentan mit einem bzw. zwei Äquivalenten Ether. Das 2,6-Dimethyl-lithiostyrol 41d zeigte unterhalb von -103°C erste Anzeichen einer beginnenden Aufspaltung, die bei -115°C deutlich ausgeprägt war. Die beobachtete Kopplungskonstante von 12

Hz änderte sich beim weiteren Abkühlen nicht. Ähnliches Verhalten (beginnende Dekoaleszenz bei -108°C , ausgeprägte Aufspaltung bei -113°C , temperaturunabhängige Kopplungskonstante) wurde auch beim 2,4,6-Trimethyl-lithiostyrol **41f** beobachtet.

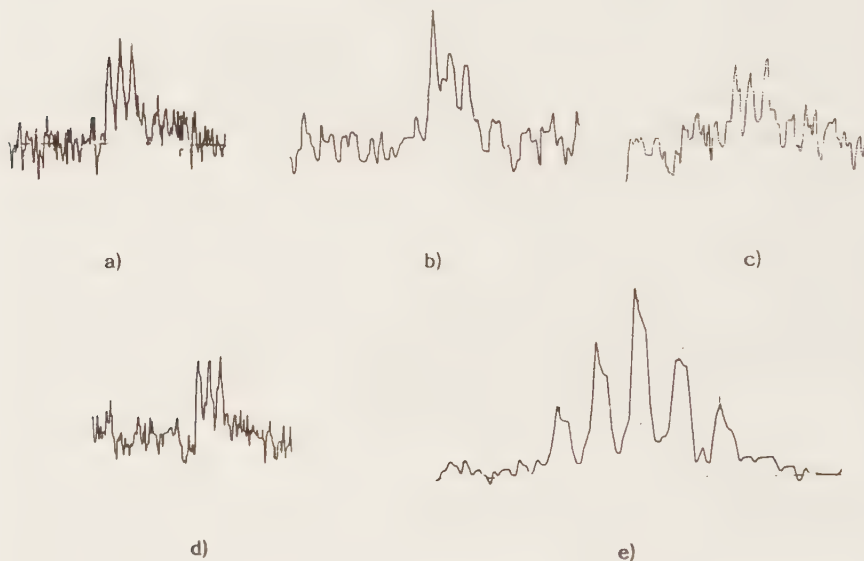
Für das β,β -Dimethyl-lithiostyrol **41j** enthält die Tabelle 3.10 repräsentative Werte, da sowohl die Kopplungskonstante als auch die Halbwertsbreite in einer größeren Anzahl von Spektren messtechnischen Schwankungen unterlagen. So konnte in THF ohne Zusatz von $^6\text{LiBr}$ die $^1\text{J}(^1\text{C}, ^6\text{Li})$ -Kopplung bereits unterhalb von -95°C mit einer Kopplungskonstante von 11.6 ± 0.7 Hz und einer mittleren Halbwertsbreite von 5.3 ± 0.4 Hz nachgewiesen werden. Bis -126°C wurde keine signifikante Temperaturabhängigkeit dieser Parameter gefunden. Demgegenüber trat eine Aufspaltung bei Zusatz von $^6\text{LiBr}$ erst unterhalb von -113°C auf ($^1\text{J}(^1\text{C}, ^6\text{Li}) = 11.2 \pm 0.3$ Hz, $\tau/2 = 6 \pm 2$ Hz). Bei den Daten zu Lösungen von **41j** in Ether ist jeweils die höchste Temperatur angegeben, bei denen eine Aufspaltung noch beobachtet werden konnte. Die Kopplungskonstante erwies sich beim weiteren Abkühlen als invariant; die gemittelten Halbwertsbreiten betrugen 3.1 ± 0.3 , 3.7 ± 0.2 und 3.2 ± 0.5 Hz ohne erkennbare Temperaturabhängigkeit.

Tabelle 3.10: $^1\text{J}(^1\text{C}, ^6\text{Li})$ -Kopplungskonstanten $^1\text{J}(^1\text{C}, ^6\text{Li})$ (Hz), Multiplizitäten und Halbwertsbreiten $\tau/2$ (Hz) von Vinyl lithiumverbindungen **41**

Verb.	R	Lsgm.	Temp.($^{\circ}\text{C}$)	$^1\text{J}(^1\text{C}, ^6\text{Li})$	$\tau/2$	Multiplizität
41b	$2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$	THF ^{a)}	-126.8	12.0	6.0	3
41d	$2,6\text{-C}_6\text{H}_3\text{-(CH}_3)_2$	THF ^{b)}	-115.1	12.0	6.0	3
41f	$2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{-(CH}_3)_3$	THF ^{c)}	-113.1	12.0	5.7	3
41j	C_6H_5	THF ^{d)}	-126.0	11.0	5.7	3
		THF ^{e)}	-124.5	11.0	8	3
		Ether ^{f)}	- 56.6	7.5	3.3	5
		Ether ^{g)}	- 71.1	7.5	3.7	5
		Ether ^{h)}	- 90.6	7.8	2.8	5

a) 0.25 molar an **41b**, Überschuß an Li^+ : 0.8 Äquivalente; b) 0.2 molar an **41d**, Überschuß an Li^+ : 1.25 Äquivalente; c) 0.14 an **41f** (unsicher), Überschuß an Li^+ : 2.3 Äquivalente; d) ca. 0.2 molar an **41j**, Überschuß an Li^+ : 0.2 Äquivalente (beide Werte unsicher); e) bei Zusatz von mehr als 2 Äquivalenten $^6\text{LiBr}$; f) 1.03 molar an **41j**, Überschuß an Li^+ : < 1.0 Äquivalent; g) 1.93 molar an **41j**, Überschuß an Li^+ : < 1.0 Äquivalent Li^+ ; h) aus 2-Methyl-1-phenylprop-1-enyl-quecksilberchlorid **52**, 0.7 molar an **41j**, Überschuß an Li^+ : max. 0.7-0.9 Äquivalente.

Abbildung 3.6: ^{13}C -NMR-Signale der α -Kohlenstoffatome ^6Li -markierter Vinyl-lithiumverbindungen. **a:** 2-Methyl- α -lithiostyrol (**41b**) in THF; **b:** 2,6-Dimethyl- α -lithiostyrol (**41d**) in THF; **c:** 2,4,6-Trimethyl- α -lithiostyrol (**41f**) in THF; **d:** β,β -Dimethyl- α -lithiostyrol (**41j**) in THF; **e:** β,β -Dimethyl- α -lithiostyrol (**41j**) in Ether.

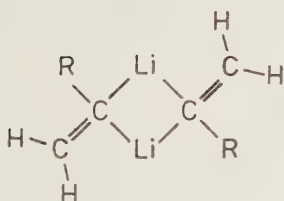
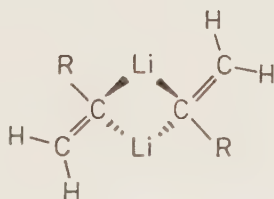


Entsprechende Tieftemperaturspektren der Vinyl-Lithiumverbindung **41j** mit natürlicher Isotopenverteilung des Lithiums (92.5% ^7Li , 7.5% ^6Li) in Ether zeigten bis zu -81.5°C herab für das α -Kohlenstoffatom ein Signal ohne Feinstruktur mit ca. 65 Hz Halbwertsbreite. Dies entspricht in etwa dem Erwartungswert für ein un-aufgelöstes Septett mit $^1J(^{13}\text{C}, ^7\text{Li}) = 19.8 \text{ Hz}$ ($I = 3/2$, $\gamma(^7\text{Li})/\gamma(^6\text{Li}) = 2.6409$).

$^{13}\text{C}, ^6\text{Li}$ -Kopplungen wurden auch bei den Vinyl-Lithiumverbindungen **41c** (2 Konzentrationen in THF bis -125°C), **41e** (in THF bis -92°C , darunter keine auswertbaren Spektren), **41g** (rasche Zersetzung in Isopentan) und **41m** (3 Konzentrationen in THF bis -129°C) gesucht; in keinem dieser Fälle konnte eine Aufspaltung des entsprechenden ^{13}C -NMR-Signals nachgewiesen werden.

Die in der Tabelle 3.10 angegebenen Multiplizitäten sind ein direktes Maß für den minimalen Aggregationsgrad; denn aus $I = 1$ für ^6Li folgt eine mindestens monomere Struktur bei Triplettsignalen, eine mindestens dimere bei Quintettsignalen.

Der tatsächliche Aggregationsgrad kann jedoch durchaus höher sein, da a priori nicht ausgeschlossen werden kann, daß eine oder mehrere zusätzliche C-Li-Bindungen infolge größerer Bindungslänge oder fluktuierender Strukturen keinen Beitrag zur beobachteten Kopplung leisten. Mit Sicherheit können aber im Fall der "mindestens monomeren" Aggregate in THF dimere Strukturen mit quadratischer oder tetraedrischer Koordination am α -Kohlenstoff (**61** oder **62**) ausgeschlossen werden. E. Lattke¹⁶ vermutete derartige Cluster aufgrund von CNDO/2-Rechnungen und osmometrischen Molgewichtsbestimmungen, hielt die Ergebnisse dieser Untersuchungen jedoch selbst nicht für sehr zuverlässig. Andererseits ist es angesichts der hohen Reaktivität der untersuchten Lithiostyrole **41** in THF (man denke z.B. an die rasche Allylumlagerung von **41j**^{17,6}) durchaus realistisch, das Vorliegen monomerer Moleküle anzunehmen. Endgültige Aussagen über den tatsächlichen Aggregationsgrad lassen jedoch erst (künftige) Molmassenbestimmungen zu, die nach der Messung eine Prüfung der Vinylolithiumverbindung auf Unversehrtheit ermöglichen^{182, 183}.

**61****62**

Überschüssiges Li^+ , z.B. aus dem methodisch fast unvermeidbaren LiBr oder aus dem bei der Zersetzung des Butyllithiums entstehenden Lithiumhydrid, kann bekanntlich in die Aggregate von lithiumorganischen Verbindungen eingebaut werden²⁰. Solche Cluster weisen eventuell Multiplizitäten der ^{13}C , ^6Li -Kopplung auf, die von denjenigen ohne "externes" Lithium abweichen. Diese Möglichkeit konnte in denjenigen Fällen vernachlässigt werden, in denen von Haus aus eine Kopplung mit nur einem Lithiumatom nachzuweisen war. Dagegen mußte bei Kopplung zu 2 Lithiumatomen stets mit dem Vorliegen gemischter Aggregate gerechnet werden. Bei der Vinylolithiumverbindung **41j** in Ether zeigt die Tabelle 3.10 (Fußnoten f und

g) jedoch, daß aufgrund der geringen Konzentration an überschüssigem Lithium die beobachtete Aufspaltung zum Quintett nicht von einem Einbau externer Lithiumionen in die Aggregate des Lithioolefins verursacht wurde. Zur Bestätigung wurde absichtlich $^6\text{LiBr}$ zugesetzt: Im ^{13}C -NMR-Spektrum war nun neben den gegenüber der lithiumbromidarmen Lösung unveränderten Signalen von **41j** mit Quintett des α -Kohlenstoffatoms eine zweite Verbindung (**41j'**) nachzuweisen, bei der es sich mit Sicherheit um ein gemischtes Aggregat von **41j** mit LiBr handelte. Das α -C-Atom dieser analogen Verbindung erschien als breites Signal ohne erkennbare Feinstruktur ca. 2 ppm zu höherer Feldstärke verschoben. Diese zweite Verbindung trat auch auf, wenn man das 2-Methyl-1-phenyl-prop-1-enyl-quecksilberchlorid (**52**) in Ether mit metallischem ^6Li umsetzte; die Lösung des so gebildeten **41j** enthielt ca. 0.7-0.9 Äquivalente $^6\text{LiCl}$. In Tabelle 3.11 sind die relativen Flächenverhältnisse der ^{13}C -NMR-Signale der beiden Isomere in Abhängigkeit von der Temperatur aufgeführt; neben den α -Kohlenstoffatomen traten auch ipso- und β -C-Atome als getrennte ^{13}C -Signale auf und wurden zur Auswertung herangezogen.

Tabelle 3.11: relative Anteile (in Prozent mit Standardabweichung) der beiden Vinyllithiumverbindungen **41j** und **41j'** in LiBr -haltiger Lösung in Abhängigkeit von der Temperatur

Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Verhältnis (41j / 41j')
- 70.2	74 : 26 $\pm$ 2
- 81.2	67 : 33 $\pm$ 17
- 90.1	66 : 34 $\pm$ 6
- 95.0	64 : 36 $\pm$ 6
-103.2	67 : 33 $\pm$ 18
-105.8	67 : 33 $\pm$ 12
-110.8	62 : 38 $\pm$ 15

Da die einzelnen Meßwerte aufgrund des teilweise nicht unerheblichen Rauschens bei den verschiedenen Signalen sogar innerhalb eines Spektrums mitunter stark streuten, ist eine Zunahme von **41j'** mit abnehmender Temperatur nicht evident. Die Signale der α -Kohlenstoffatome ließen sich meistens nicht zur Auswertung heranziehen, da sie relativ klein und breit waren, was es schwierig machte, ihre Fläche im Rauschen zu bestimmen. Oberhalb von -65°C wurde **41j'** nicht nachgewiesen. Die temperaturabhängigen Änderungen der chemischen Verschiebungen des

α -, β - und ipso-Kohlenstoffs von **41j'** und **41j** zwischen -65°C und -131°C legen eine Koaleszenz der beiden Verbindungen oberhalb von -65°C nahe; diese ist jedoch nicht mit Sicherheit nachzuweisen.

Beim Versuch, **41j'** durch Zusatz von $^6\text{LiBr}$ zur THF-Lösung von **41j** nachzuweisen, war die Qualität der erhaltenen ^{13}C -NMR-Spektren so schlecht, daß nicht mit Sicherheit auf das Auftreten gemischter Aggregate geschlossen werden konnte.

Eine zweite Verbindung wurde auch beim 2-Methyl-lithiostyrol (**41b**) gefunden, wobei eine deutliche Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel zu verzeichnen war: in Isopentan wurde sie bei Temperaturen unterhalb von -25°C nachgewiesen, in Ether dagegen erst ab -91°C und in THF ab -108°C . Dies bedeutet, daß die Austauschgeschwindigkeit des Lithiums mit steigender Solvenspolarität offenbar stark ansteigt. Auch beim 2,6-Dimethyl- α -lithiostyrol (**41d**) und beim 4-Methyl- α -lithiostyrol (**41c**) trat in THF eine Variante unterhalb von -124°C bzw. -100°C auf. Aus Zeitmangel wurde allerdings auf eine systematische Untersuchung verzichtet, bei der eine ^{13}C -Markierung wohl unumgänglich gewesen wäre.

Auffällig bei den Werten der Tabelle 3.10 ist die bemerkenswerte Verringerung der ^{13}C , ^6Li -Kopplungskonstante beim Wechsel des Lösungsmittels von THF zu Ether und die damit verbundene Erhöhung der Multiplizität bzw. der minimalen Clustergröße. Letztere ist aber angesichts der besseren Donoreigenschaften von THF nicht verwunderlich; auch bei anderen lithiumorganischen Verbindungen steigt der Aggregationsgrad gelegentlich mit sinkender Lösungsmittelpolarität. Die Änderung des Aggregationsgrades ist auch die Ursache für die in Ether viel geringere ^{13}C , ^6Li -Kopplungskonstante, von der schon bekannt ist²⁰, daß sie mit zunehmendem Aggregationsgrad abnimmt.

Den Betrag der C,Li-Kopplungskonstanten bestimmen neben anderen Faktoren auch der s-Charakter des C,Li-Bindungsortitals²⁰ und die C,Li-Bindungslänge. Die relativ gute Konstanz der gefundenen Werte für die C,Li-Kopplungskonstante in THF (s. Tabelle 3.10) läßt hier jedoch keine deutliche Substratabhängigkeit erkennen. Die bei ortho-Substitution begünstigte Orthogonal-Stellung des Arylringes hätte infolge einer besseren Überlappung des aromatischen π -Systems mit dem C,Li-Bindungsortital zu einem eher höheren p-Anteil dieses Orbitals führen können; die dabei erwartete Verringerung der C,Li-Kopplungskonstanten wurde allerdings nicht beobachtet: Sie ist im Gegenteil bei der sterisch vermutlich weniger gehinderten Vinylithiumverbindung **41j** geringfügig kleiner. Offenbar ist also entweder die Annahme falsch, daß große Diederwinkel zwischen aromatischem Ring und vinylischer Doppelbindung zu höherem p-Charakter des C,Li-Bindungsortitals führen, oder die

dadurch hervorgerufene Änderung der C,Li-Kopplungskonstanten wird durch andere Einflüsse überkompensiert. Da zum gegenwärtigen Zeitpunkt die genaue Bindungsgeometrie der untersuchten Vinylolithiumverbindungen nicht bekannt ist, lassen sich hierüber jedoch keine quantitativen Aussagen machen. Allenfalls qualitativ kann man die geringfügig kleinere Kopplungskonstante bei 41j auf die geringere sterische Hinderung zurückführen.

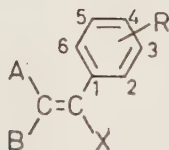
Das ebenfalls untersuchte Lithium-2,6-dimethylphenylacetylid, das wahrscheinlich als Kontaktionenpaar vorliegt, zeigte keine Kopplung zum Lithiumatom.

3.3.2.3. Die ^{13}C -NMR-Spektren der aromatischen C-Atome und Diskussion der aromatischen Protonenverschiebungen: Bestimmung der Ladungsdichteverteilung

Wie bereits früher erwähnt, könnte die Analyse der aromatischen ^{13}C - und ^1H -NMR-Teilspektren der Vinylolithiumverbindungen 41 durch Vergleich mit den entsprechenden Olefin-Spektren anhand der Verschiebungsdifferenzen Rückschlüsse auf die Änderung der Elektronendichteverteilung und ihre Konformationsabhängigkeit erlauben. Tabelle 3.12a enthält eine Zusammenstellung der aromatischen ^{13}C -NMR-Verschiebungen, Tabelle 3.12b die entsprechenden ^1H -NMR-Verschiebungen.

Diese Tabellen zeigen, daß bei steigender Solvenspolarität eine generelle Verschiebung aller aromatischen ^1H - und ^{13}C -Kerne mit Ausnahme der ipso-Kohlenstoffatome C-1 zu höheren Feldstärken verbunden ist. Qualitativ deutet dies auf eine Zunahme der negativen Ladung im Ring hin. Ein Blick auf die Schemata 1 und 2 in Kapitel 1 macht dies verständlich: Mit der im polaren Lösungsmittel erhöhten C,Li-Bindungspolarität wächst nicht nur die σ -Elektronendichte am α -C-Atom, sondern zwangsläufig auch der Anteil der Ladungsdelokalisation unter Beteiligung des (orthogonal angeordneten) aromatischen Ringes. Nach den bereits öfter zitierten Berechnungen von Streitwieser et al.¹⁶⁰ wäre allerdings auch koplanare Einstellung wirksam.

Tabelle 3.12a: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (ppm) der aromatischen Kohlenstoffatome der Vinylolithiumverbindungen **41**, der Quecksilberverbindung **52** und der Zinnverbindung **53**



	A,B	X
41	H	Li
41j	CH ₃	Li
52	H	HgCl
53	H	Sn(C ₄ H ₉) ₃

Verb.	R	Lsgm.	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
41a ¹⁶	-	THF	162.5	123.9	127.4	120.5	127.4	123.9
41b	2-CH ₃	Isopentan	154.2	131.9	131.2	123.8	127.5	124.7
	a)		156.7	130.6	130.2	122.8	126.4	122.8
	b)		157.1	129.0	129.0	121.9	125.4	121.6
	Ether		158.3	130.9	129.5	126.2	122.8	122.2
	THF ^{c)}		164.0	129.1	128.2	119.8	126.0	117.7
41c	4-CH ₃	THF ^{d)}	160.5	123.8	128.0	128.0	128.0	123.8
41d	2,6-(CH ₃) ₂	THF ^{e)}	161.6	124.5	126.0	116.0	126.0	124.5
41e	3,5-(CH ₃) ₂	THF ^{f)}	163.2	121.9	135.4	121.9	135.4	121.9
41f	2,4,6-(CH ₃) ₃	Ether	154.5	-	128.7	136.2	128.7	-
	THF ^{g)}		159.0	125.3	127.0	123.8	127.0	125.3
53	2,4,6-(CH ₃) ₃	CDCl ₃	143.4	132.8	128.0	134.3	128.0	132.8
41g	3-CF ₃	Isopentan	156.6	-	-	-	-	-
41j	-	Ether ^{h)}	158.0	124.6	128.2	119.6	128.2	124.6
		Ether ^{i,j)}	159.0	124.4	128.0	119.0	128.0	124.4
		THF ^{k)}	164.0	122.0	127.5	115.1	127.5	122.0
		THF ^{i,l)}	163.8	122.0	127.2	115.0	127.2	122.0
52	-	Ether	144.5	129.3	129.1	126.7	129.1	129.2
41m	2,3-Benzo	THF ^{m)}	163.5	130.4	134.3	113.3	127.6	121.9

a) Isopentan mit einem Äquivalent Ether; b) Isopentan mit zwei Äquivalenten Ether, -50°C; c) -126.8°C; d) -88.1°C; e) -115.1°C; f) -32°C; g) -113°C; h) -50.6°C; i) mit überschüssigem LiBr; j) -95°C; k) -126.0°C; l) -86°C; m) -83°C, Zuordnung nicht ganz sicher.

Tabelle 3.12b: ^1H -NMR-Verschiebungen (ppm) der aromatischen Protonen der Vinylolithiumverbindungen **41** und der Zinnverbindung **53**

Verb.	R	Lsgm.	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	Bem.
41a	-	THF	6.73	6.91	6.59	6.91	6.73	a)
41b	2- CH_3	Pentan	-	6.90	6.72	6.83	6.41	a)
		THF	-	6.69	6.39	6.73	6.39	a)
41c	4- CH_3	Pentan	6.64	6.91	-	6.91	6.64	
		THF	6.65	6.71	-	6.71	6.65	
41d	2,6-(CH_3) ₂	Pentan	-	6.88	6.73	6.88	-	
		Ether	-	6.69	6.43	6.69	-	
		THF	-	6.58	6.21	6.58	-	
41e	3,5-(CH_3) ₂	Pentan	6.36	-	6.53	-	6.36	
		Pentan/THF	6.45	-	6.45	-	6.45	b)
		THF	6.42	-	6.30	-	6.42	
41f	2,4,6-(CH_3) ₃	Isopentan	-	6.70	-	6.70	-	
		Isop./THF	-	6.53	-	6.53	-	c)
		Ether/Hexan	-	6.65	-	6.65	-	d)
		THF	-	6.46	-	6.46	-	
53	2,4,6-(CH_3) ₃	CDCl_3	-	6.72	-	6.72	-	
41j	-	Hexan	6.72	7.00	6.75	7.00	6.72	
	-	Ether/Hexan	6.58	7.00	6.61	7.00	6.58	
	-	Ether	6.56	7.03	6.60	7.03	6.56	
	-	THF	6.39	6.82	6.34	6.82	6.39	a)

a) durch Linienformanalyse erhaltene Literaturwerte¹⁶; b) Pentan mit 10 Vol.-% THF; c) Isopentan/THF 10:1; d) Ether/Hexan 1:1.

Da die untersuchten Vinylolithiumverbindungen **41** unterschiedlich substituiert sind, lassen sich aus den chemischen Verschiebungen an sich keine unmittelbaren Aussagen ableiten. Zur Beurteilung der Ladungsdelokalisation ist es vielmehr nötig, die NMR-Verschiebungen mit geeigneten Referenzsubstanzen zu vergleichen. Aus nahe-
liegenden Gründen eignen sich hierfür am besten die entsprechenden Olefine **3** unter der Voraussetzung, daß **41** und **3** annähernd gleiche Konformation aufweisen. Dies ist zumindest für die sterisch wenig gehinderten Substanzen ohne ortho-Substitution sicher nur unter Einschränkung anzunehmen; mangels besserer Modellver-

bindungen werden jedoch auch in diesen Fällen die Verschiebungsdifferenzen $\Delta\delta$ zum Olefin als Vergleichsbasis herangezogen. Diese Differenz $\Delta\delta$ der chemischen Verschiebungen von Vinylolithiumverbindung und Olefin sollte sich dann mit der Änderung der Ladungsdichte korrelieren lassen. Falls die orthogonale Einstellung der α -Arylrestes für die Delokalisation günstiger ist als die zur olefinischen Doppelbindungsebene koplanare, erwartet man eine Zunahme der Ladungsdichte im aromatischen Ring mit größer werdendem Diederwinkel zwischen Aryl-Substituent und der Vinyl-Gruppe, z.B. bei sterischer Hinderung in ortho-Position.

Eine grobe Abschätzung von π -Ladungsdichten monocyclischer $(4n+2)\pi$ -Elektronensysteme führte Spiess und Schneider¹⁸⁴ zur empirischen Korrelation von 160 ppm/ π -Ladungsüberschuß. Einen entsprechenden Umrechnungsfaktor von 10.7 ppm/ π -Ladungsüberschuß am benachbarten C-Atom fand man auch für aromatische Protonen¹⁸⁴. Es ist jedoch schwierig, theoretische Aussagen über die Korrelation zwischen der Änderung der Ladungsdichte und den Verschiebungsdifferenzen zu machen, da das Ergebnis derartiger Untersuchungen stark von der gewählten Rechenmethode und von den untersuchten Substanzen abhängt¹⁸⁵. CNDO/2-Rechnungen am α -Lithiostyrol **41a**¹⁶ lieferten nur eingeschränkte Übereinstimmung der berechneten und experimentellen Elektronendichten. Die Tabellen 3.13a und 3.13b enthalten eine auf den Werten von Spiess und Schneider basierende Gegenüberstellung der ^{13}C - und ^1H -NMR-Verschiebungsdifferenzen der Vinylolithiumverbindungen **41** im Vergleich mit den entsprechenden Daten der Olefine **3** und die entsprechenden Änderungen Δq der π -Ladungsdichten.

Die Werte der Tabelle 3.13a zeigen im allgemeinen für die Kohlenstoffatome C-2/6 bzw. C-4 die erwartete Zunahme der π -Ladungsdichte mit größer werdender sterischer Hinderung. Die meta-Positionen C-3/5 lassen erwartungsgemäß keinen erkennbaren systematischen Gang der Verschiebungsdifferenzen erkennen.

Tabelle 3.13a: ^{13}C -NMR-Verschiebungsdifferenzen $\Delta\delta$ (ppm) der aromatischen Kohlenstoffatome der Vinylthiumverbindungen 41, der Vinylquecksilberverbindung 52 und der Vinylzinnverbindung 53 und daraus abgeleitete Änderungen π -Elektro-nendichte Δq gegenüber den Olefinen 3

Verb.	Lsgm.	C-1		C-2		C-3		C-4		C-5		C-6	
		$\Delta\delta$	Δq	$\Delta\delta$	Δq	$\Delta\delta$	Δq	$\Delta\delta$	Δq	$\Delta\delta$	Δq	$\Delta\delta$	Δq
41a ¹⁶	THF	+25.1	0.167	- 2.1	-0.013	-0.7	-0.004	- 7.0	-0.044	-0.7	-0.004	- 2.1	-0.013
41b ^{a)}	Isopentan	+20.6	0.129	- 2.6	-0.016	+3.6	0.023	- 1.4	-0.009	+2.3	0.014	- 2.9	-0.018
b)		+23.1	0.144	- 3.9	-0.024	+2.6	0.016	- 2.4	-0.015	+1.2	0.008	- 4.8	-0.030
c)		+23.5	0.147	- 5.5	-0.034	+1.4	0.009	- 3.3	-0.021	+0.2	0.001	- 6.0	-0.038
	Ether	+24.7	0.154	- 3.6	-0.023	+1.9	0.012	+ 1.0	0.006	-2.4	-0.015	- 5.4	-0.034
	THF	+30.4	0.190	- 5.4	-0.034	+0.6	0.004	- 5.4	-0.034	+0.8	0.005	- 9.9	-0.062
d)	Pentan	+16.7	0.104	- 4.0	-0.025	-1.5	-0.010	- 2.1	-0.013	-0.2	-0.001	- 1.2	-0.008
	THF	+25.9	0.162	- 6.6	-0.041	-3.8	-0.024	- 8.1	-0.051	-4.1	-0.026	-11.7	-0.073
41c ^{e)}	THF	+24.9	0.156	- 2.9	-0.018	-1.6	-0.010	- 9.9	-0.062	-1.6	-0.010	- 2.9	-0.018
41d ^{a)}	THF	+25.7	0.161	- 9.7	-0.061	-1.3	-0.008	-11.3	-0.071	-1.3	-0.008	- 9.7	-0.061
41e ^{g)}	THF	+25.6	0.160	- 2.3	-0.014	-2.6	-0.016	- 7.7	-0.048	-2.6	-0.016	- 2.3	-0.014
41f ^{g)}	Ether	+16.0	0.100	-	-	-0.4	-0.003	- 0.2	-0.001	-0.4	-0.003	-	-
	THF	+20.5	0.128	-10.3	-0.064	-2.1	-0.013	-12.6	-0.079	-2.1	-0.013	-10.3	-0.064
53 ^{g)}	CDCl_3	+ 4.9	0.031	- 3.2	-0.020	-1.1	-0.007	- 2.1	-0.013	-1.1	-0.007	- 3.2	-0.020

Tabelle 3.13a (Fortsetzung)

Verb.	Lsgm.	C-1		C-2		C-3		C-4		C-5		C-6	
		$\Delta\delta$	Δq	$\Delta\delta$	Δq	$\Delta\delta$	Δq	$\Delta\delta$	Δq	$\Delta\delta$	Δq	$\Delta\delta$	Δq
41j ^{g)}	Ether	+18.9	0.118	- 4.4	-0.028	-0.0	-0.000	- 6.5	-0.041	-0.0	-0.000	- 4.4	-0.028
	Ether ^{h)}	+19.9	0.124	- 4.6	-0.029	-0.2	-0.001	- 7.1	-0.044	-0.2	-0.001	- 4.6	-0.029
	THF ⁱ⁾	+24.9	0.156	- 7.0	-0.044	-0.7	-0.004	-11.0	-0.069	-0.7	-0.004	- 7.0	-0.044
52	Ether	+ 5.4	0.034	+ 0.3	0.002	+0.9	0.006	+ 0.6	0.004	+0.9	0.006	+ 0.3	0.002
41m	THF	+27.9	0.174	- 1.8	-0.011	+2.0	0.013	-15.2	-0.095	+0.7	0.004	- 0.8	0.005
59a ¹⁶	THF	+23.0	0.144	- 8.3	-0.052	-1.4	-0.009	-13.0	-0.081	-1.4	-0.009	- 8.3	-0.052
j)	THF	+22.5	0.141	-12.9	-0.081	-0.4	-0.003	-21.6	-0.135	-0.4	-0.003	-12.9	-0.081

a) Olefin-Verschiebungen in CS₂^{16,3}; b) Isopentan mit einem Äquivalent Ether; c) Isopentan mit zwei Äquivalenten Ether; d) 2-Isopropyl- α -lithiostyrol¹⁶; e) Olefin-Verschiebung in THF nach Lit.¹⁶; f) Olefin-Verschiebungen in CDCl₃; g) Olefin-Verschiebungen in Ether; h) mit überschüssigem LiBr i) ohne und mit Zusatz von überschüssigem LiBr; j) Denzyl lithium¹⁷, Verschiebungsdifferenzen gegen Toluol.

Tabelle 3.13b: ^1H -NMR-Verschiebungsdifferenzen $\Delta\delta$ (ppm) der aromatischen Protonen der Vinylithiumverbindungen **4l** und **59a**, der Vinylquecksilberverbindung **52**, der Vinylzinverbindung **53** und des Benzylolithiums und daraus abgeleitete Änderungen der π -Elektronendichte Δq am benachbarten C-Atom gegenüber den Olefinen **3**

Verb.	Lsgm.	H-2		H-3		H-4		H-5		H-6		Bem.
		$\Delta\delta$	Δq	$\Delta\delta$	Δq	$\Delta\delta$	Δq	$\Delta\delta$	Δq	$\Delta\delta$	Δq	
4la ¹⁶	THF	-0.61	-0.057	-0.32	-0.030	-0.56	-0.051	-0.32	-0.030	-0.61	-0.057	a)
4lb ¹⁶	Pentan	-	-	-0.09	-0.008	-0.28	-0.026	-0.18	-0.017	-0.89	-0.083	b)
	THF	-	-	-0.30	-0.028	-0.61	-0.057	-0.28	-0.026	-0.91	-0.085	b)
c)	Pentan	-	-	-0.02	-0.002	-0.27	-0.025	ca. 0		-0.81	-0.076	
	THF	-	-	-0.29	-0.027	-0.60	-0.056	-0.30	-0.028	-0.89	-0.083	
4lc	Pentan	-0.54	-0.050	-0.11	-0.010	-	-	-0.11	-0.010	-0.54	-0.050	b)
	THF	-0.53	-0.050	-0.31	-0.029	-	-	-0.31	-0.029	-0.53	-0.050	b)
4ld	Pentan	-	-	-0.07	-0.007	-0.22	-0.021	-0.07	-0.007	-	-	b)
	Ether	-	-	-0.26	-0.024	-0.52	-0.049	-0.26	-0.024	-	-	b)
	THF	-	-	-0.37	-0.034	-0.74	-0.069	-0.37	-0.034	-	-	b)
4le	Pentan	-0.76	-0.071	-	-	-0.41	-0.038	-	-	-0.76	-0.071	d)
	Pentan/THF	-0.67	-0.063	-	-	-0.49	-0.046	-	-	-0.67	-0.063	c,e)
	THF	-0.70	-0.065	-	-	-0.64	-0.060	-	-	-0.70	-0.065	d)
4lf	Isopentan	-	-	+0.05	0.047	-	-	+0.05	0.047	-	-	f)
	Isop./THF	-	-	-0.12	-0.011	-	-	-0.12	-0.011	-	-	f,g)
	Ether/Hexan	-	-	0.00	0.000	-	-	0.00	0.000	-	-	f,h)
	THF	-	-	-0.19	-0.018	-	-	-0.19	-0.018	-	-	f)

Tabelle 3.13b (Fortsetzung)

Verb.	Lsgm.	H-2		H-3		H-4		H-5		H-6		Bem.
		$\Delta\delta$	Δq	$\Delta\delta$	Δq	$\Delta\delta$	Δq	$\Delta\delta$	Δq	$\Delta\delta$	Δq	
53	CDCl_3	-	-	+0.07	0.007	-	-	+0.07	0.007	-	-	
41j	Hexan	-0.42	-0.039	-0.14	-0.013	-0.39	-0.036	-0.14	-0.013	-0.42	-0.039	a,i)
	Hexan/Ether	-0.56	-0.052	-0.14	-0.013	-0.53	-0.050	-0.14	-0.013	-0.56	-0.052	a,i)
	Ether	-0.58	-0.054	-0.11	-0.010	-0.54	-0.050	-0.11	-0.010	-0.58	-0.054	
	THF^{16}	-0.75	-0.070	-0.32	-0.030	-0.80	-0.075	-0.32	-0.030	-0.75	-0.070	a,i)
52	CCl_4	-0.02	-0.002	-0.02	-0.002	-0.02	-0.002	-0.02	-0.002	-0.02	-0.002	j)
59a ¹⁶	THF	-0.60	-0.056	-0.36	-0.034	-0.92	-0.086	-0.36	-0.034	-0.60	-0.056	
k)	THF	-0.93	-0.087	-0.72	-0.067	-1.52	-0.142	-0.72	-0.067	-0.93	-0.087	

a) Olefin-Verschiebungen in THF; b) Olefin-Verschiebungen in CDCl_3 ; c) 2-Isopropyl- α -lithiostryrol nach Lit.¹⁶; d) Olefin-Verschiebungen in CCl_4 ; e) 41e in Pentan mit 10 Vol.-% THF; f) Olefin-Verschiebungen in Ether; g) Isopentan/THF 10:1; h) Ether/Hexan 1:1; i) Olefin-Verschiebungen nach Lit.¹⁶; j) ungefähre Werte; k) Benzyl lithium nach Lit.^{16,186}.

Beim Vergleich der Tabellen 3.13a und 3.13b fällt auf, daß jeweils entsprechende Δq -Werte in der Regel deutlich voneinander abweichen. Mit einer einzigen Ausnahme (C-3/H-3 von 2-Isopropyl- α -lithiostyrol) enthält die auf ^{13}C -NMR-Verschiebungsdifferenzen beruhende Tabelle 3.13a im Absolutbetrag von Δq kleinere Werte als Tabelle 3.13b.

Eine mögliche Ursache für dieses Mißverhältnis beruht auf der Tatsache, daß die von Spiess und Schneider aufgestellten empirischen Beziehungen (160 bzw. 10.7 ppm/ π -Elektron) auf unsubstituierten Hückel-Aromaten beruhen, bei denen aus Symmetriegründen die Partialladung an allen Kohlenstoffatomen gleich ist und alle C-H-Bindungen identische Polarität aufweisen. Dies ist bei den untersuchten Vinyl-lithiumverbindungen sicher nicht der Fall.

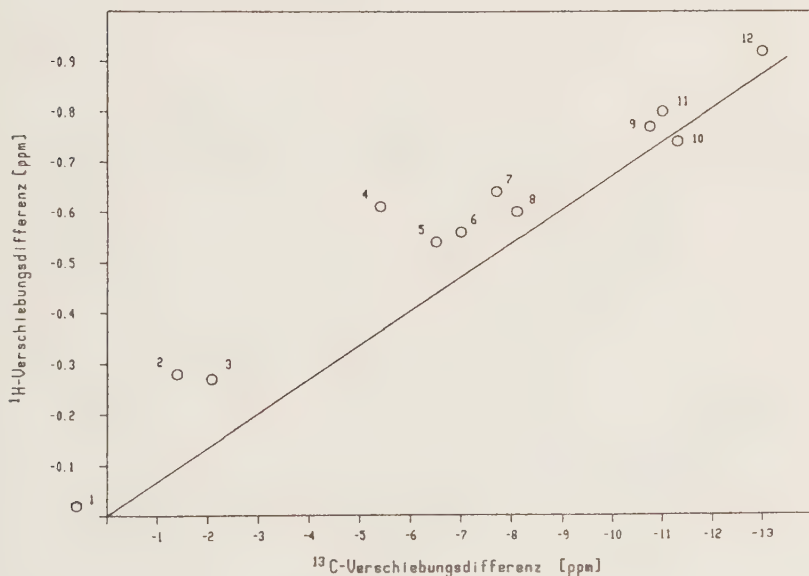
Auf sicherem Boden bewegt man sich mit den π -Ladungsfaktoren nur in der para- und vielleicht in der meta-Position des α -Arylrestes, weil diese CH-Fragmente so weit von der Metall-Kohlenstoff-Bindung entfernt sind, daß nur noch die weitreichenden π -Effekte wesentlichen Einfluß auf die Verschiebungsänderungen haben können. Ein experimentelles Kriterium hierfür liefert die Abbildung 3.7 mit befriedigender Korrelation der $\Delta\delta$ -Werte für para-ständige Protonen und ^{13}C -Kerne. Nicht nur frühere Daten von Lattke¹⁶ (vgl. Tabelle 3.13a + b), sondern sogar das Benzyl-lithium fügt sich der Korrelation. Wie die Strukturanalyse¹⁸⁷ bestätigt hat, sind die CH_2Li -Gruppe und der Phenylrest des Benzyl-lithiums optimal konjugiert und verursachen dadurch sehr große $\Delta\delta$ -Werte von -1.52 (p-H) und -21.6 ppm (p-C); in der Abbildung 3.7 wurden die halbierten Werte eingetragen. Die dort gezeigte Korrelationsgerade bezieht sich nicht auf die gefundenen Verschiebungsdifferenzen, sondern stellt das Verhältnis der ursprünglichen π -Faktoren nach Spiess und Schneider^{184,188} dar. Ihre Lage und Steigung zeigt an, daß die zu meinen Experimentaldaten gegebene Deutung durch π -Ladungseffekte im Kern richtig ist.

Die ebenfalls untersuchte Vinylquecksilberverbindung 52 zeigt im Vergleich zu den Vinyl-lithiumverbindungen geringere Verschiebungsdifferenzen, obwohl der Arylring wegen des voluminösen Metallatoms sicher einen erheblichen Diederwinkel zur Vinylgruppe aufweist. Der geringere ionische Charakter dieser Kohlenstoff-Metallbindung erlaubt offenbar keine Ladungsverschiebung in den Arylring, wodurch die obige Deutung für die Li-Verbindungen gestützt wird.

Demgegenüber weist das para-Kohlenstoffatom der Vinylzinnverbindung 53 eine den Vinyl-lithiumverbindungen vergleichbare Verschiebungsdifferenz auf. Eine zwei-

felsfreie Erklärung für das unterschiedliche Verhalten der Quecksilberverbindung **52** und der Zinnverbindung **53** konnte nicht gefunden werden.

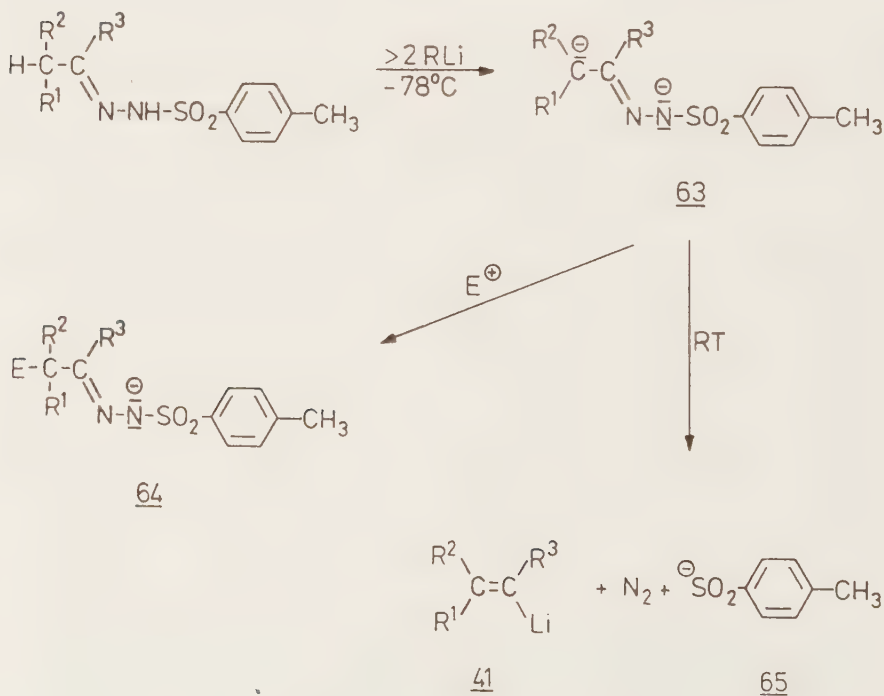
Abbildung 3.7: Korrelation der Verschiebungsdifferenzen von C-4 und H-4 der Vinylolithiumverbindungen **41**. Die eingezeichnete Gerade entspricht der Korrelation unsubstituierter (4n+2)-Aromaten nach Spiesscke und Schneider.



Legende: 1: **52**/Ether und CCl_4 ; 2: **41b**/Pentan; 3: 1-Lithio-1-(2-isopropylphenyl)-ethen/Pentan; 4: **41b**/THF; 5: **41j**/Ether; 6: **41a**/THF; 7: **41e**/THF; 8: 1-Lithio-1-(2-isopropylphenyl)-ethen/THF; 9: Benzylolithium/THF (halbierte Verschiebungsdifferenzen); 10: **41d**/THF; 11: **41j**/THF; 12: **59a**/THF.

4. Synthesen mit der Shapiro-Reaktion^{2,8} und verwandten Methoden4.1. Übersicht

Im Jahr 1967 berichteten R.H. Shapiro und Mitarbeiter^{1,8,9} über eine neue Variante der Bamford-Stevens-Reaktion^{1,9,0}, mit der es gelingt, aus leicht zugänglichen Tosylhydrazonen vielfältig substituierte Olefine herzustellen. Das Hydrazon liefert bei tiefer Temperatur mit 2 Äquivalenten Alkylolithium das Hydrazondianion **63**, welches beim Erwärmen auf Raumtemperatur zum Sulfinat **65**, Stickstoff und zur Vinylolithiumverbindung **41** fragmentiert:



Ohne vorheriges Erwärmen reagiert das Dianion **63** bei tiefer Temperatur mit Elektrophilen zum substituierten Hydrazon-Anion **64**, das im Falle von $\text{R}^1 = \text{H}$ mit einem weiteren Äquivalent Alkylolithium erneut zu einem α -substituierten Dianion **63** (nun $\text{R}^1 = \text{E}$) reagieren kann^{1,9,1}. Bei den ursprünglich verwendeten Tosyl-

hydrazonen^{2 8, 2 9} sind die ortho-Protonen des para-Toluolsulfonsäure-Restes jedoch genügend acid, um die Vinylolithiumverbindung *in situ* zu einem maximal trisubstituierten^{2 9} Olefin zu protonieren^{1 9 2}. Um die Vinylolithiumverbindung **41** dennoch zu fassen, sind deshalb ca. 4 Äquivalente Alkylolithium und bei weiteren Umsetzungen ein entsprechender Überschuß an Elektrophil erforderlich^{1 9 2}. Diese Schwierigkeit führte zur Einführung von 2,4,6-Triisopropylbenzolsulfonyl-Hydrazonen ("Trisylhydrazone")^{3 2}. Der Trisyl-Rest wird nämlich weder von *n*-Butyllithium noch von **41** deprotoniert; außerdem verkürzt sich die Reaktionszeit von mehreren Stunden auf wenige Minuten^{3 2}, und die Fragmentierung tritt bereits bei ca. -30°C ein. Als Ursache dieser Beschleunigung gilt die starke sterische Hinderung am schwefelständigen Stickstoffatom der Trisylhydrazone, wodurch die Fragmentierung begünstigt wird^{1 9 3}.

Ich stellte jedoch fest^{3 0}, daß auch die gegen thermische Zersetzung empfindlichen Trisylhydrazone nicht die bestgeeigneten Ausgangsverbindungen sind. Einerseits ist es sehr schwierig, diese Hydrazone mit sterisch anspruchsvolleren Ketonen zu synthetisieren, andererseits neigt auch bereits das Trisylhydrazid zur Zersetzung. Es zerfällt in methanolischer Lösung bei +35°C autokatalytisch mit einer Halbwertszeit von 19 Minuten in 2,4,6-Triisopropylbenzolsulfinsäure und Diimin^{1 9 3}. Diimin reduziert aromatische Ketone zu den entsprechenden Alkoholen^{1 9 4}, in Abwesenheit geeigneter Substrate disproportioniert es in Hydrazin und Stickstoff. Die Tatsache, daß Trisylhydrazid als Diimin-Quelle empfohlen wird^{1 9 3}, muß bereits Zweifel an seiner generellen Eignung zur Hydrazonsynthese erwecken.

Als besser geeignete Edukt-Hydrazone erschienen mir daher die Mesitylsulfonylhydrazone ("Trimylhydrazone"), die ich bereits früher mit dem Ziel, LiBr-freie Lösungen der Vinylolithiumverbindungen **41** zu erhalten, auf ihre Verwendbarkeit zur Durchführung der Shapiro-Reaktion untersucht hatte^{3 0} (vgl. auch Lit.^{3 1}). Hierbei stellte sich leider heraus, daß solcherart hergestellte Lithio-Olefine wesentlich schlechter NMR-spektroskopisch zu untersuchen waren als die durch Halogen-Metallaustausch erzeugten Verbindungen **41**^{3 0}. Nichtsdestoweniger schien diese Variante der Shapiro-Reaktion für präparative Zwecke geeignet zu sein und wurde daher weiter untersucht. Das angestrebte Ziel war die Entwicklung brauchbarer Methoden zur Synthese von Bromolefinen und Allylalkoholen aus den Mesitylsulfonylhydrazonen. Die grundsätzliche Eignung der Shapiro-Reaktion zur Darstellung von silylierten Olefinen^{4 7} oder von Homoallylalkoholen^{1 9 5} aus Tosylhydrazonen sterisch ungehinderter aliphatischer Ketone ist literaturbekannt.

4.2. Synthese der Ausgangsverbindungen

Das zur Darstellung der Mesitylsulfonylhydrazone benötigte 2,4,6-Trimethylbenzolsulfonsäurehydrazid **67** wurde aus dem entsprechenden Sulfonylchlorid **66** hergestellt, wobei letzteres durch Umsetzung von Mesitylen mit 2 Äquivalenten Chlorsulfonsäure nach leicht modifiziertem Literaturverfahren^{196,197} zugänglich war. Da die Umsetzung von **66** mit Hydrazinhydrat nach der Methode von Cusack und Reese¹⁹³ nur mäßige Ausbeuten an **67** lieferte³⁰, wurde ein von O. Westphal¹⁹⁸ übernommenes Verfahren in abgewandelter Form (s. Exp. Teil) zur Synthese herangezogen. Diese Methode eignete sich im übrigen auch hervorragend zur Darstellung des sehr empfindlichen Trisylhydrazids³⁰.

Die Mesitylsulfonylhydrazone **68** der Tabelle 4.1 wurden nach einem standardisierten Verfahren hergestellt³⁰. Zusätzlich zu den bereits in Kapitel 2.2. erwähnten Ketonen **1a** - **1s** der Tabelle 4.1 wurde auch Aceton (**1x**) und 2-Propionynaphthalin (**1y**) zum Hydrazon umgesetzt. Das Hydrazon **68s** wurde aus dem entsprechenden Imin (5c) synthetisiert. Es gelang nicht, das Mesitylsulfonylhydrazon des 9-Acetylanthracens (**1o**) herzustellen; auch die Synthese des Semicarbazons oder Oxims ist aus dem Keton **1o** nicht möglich¹⁹⁹. Die Umsetzung von 2,4,6-Trimethylpropiophenon (**1i**) mit **67** zum Hydrazon **68i** war schlecht reproduzierbar und lieferte wechselnde oder uneinheitliche Produkte (vgl. hierzu auch die Bemerkungen zum 2,4,6-Trimethylacetophenon im experimentellen Teil auf S.203).

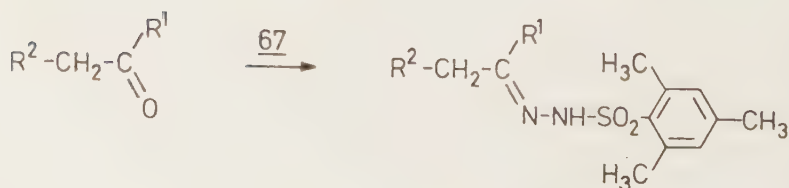
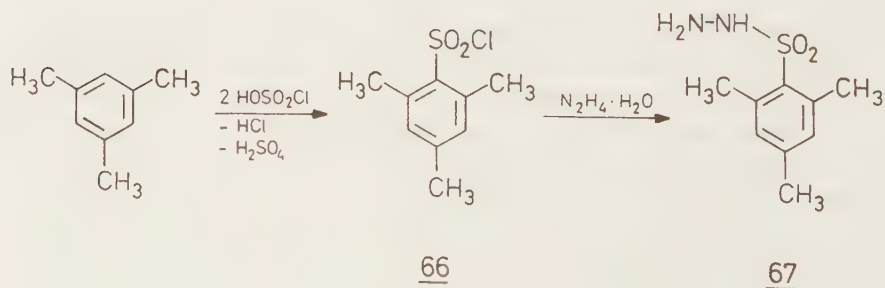
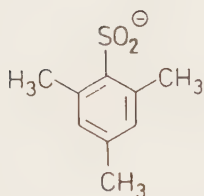
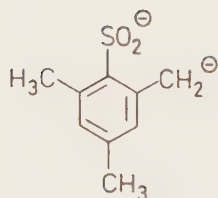
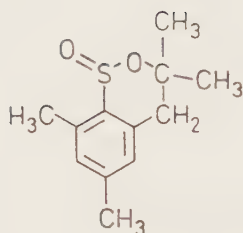
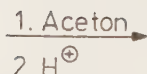


Tabelle 4.1: Mesitylsulfonylhydrazone **68**

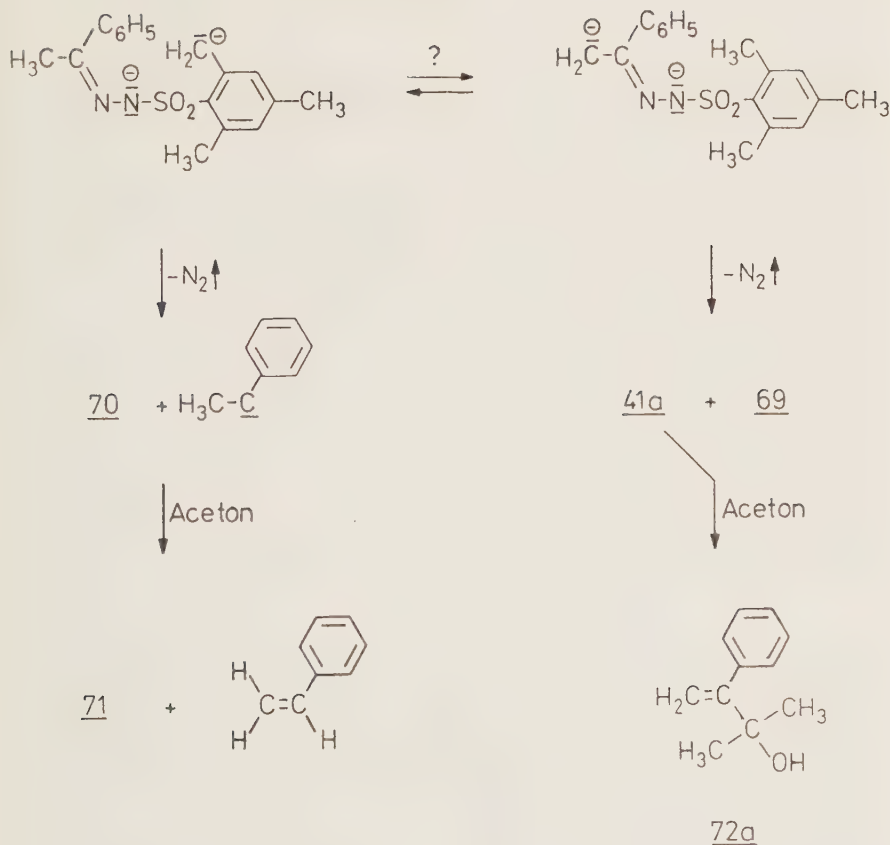
68	R ¹	R ²
a	Phenyl	H
b	2-Methylphenyl	H
f	2,4,6-Trimethylphenyl	H
i	2,4,6-Trimethylphenyl	CH ₃
l	Phenyl	C ₂ H ₅
o	9-Anthryl	H
q	tert-Butyl	H
r	tert-Butyl	CH ₃
s	tert-Butyl	Phenyl
x	CH ₃	H
y	2-Naphthyl	CH ₃

4.3. Untersuchungen zur Shapiro-Reaktion mit Mesitylsulfonylhydrazonen

Bei der Umsetzung der Mesitylsulfonylhydrazone **68** mit überschüssigem n-Butyllithium unter den Bedingungen der Shapiro-Reaktion traten in den ¹H-NMR-Spektren der erhaltenen Vinylolithiumverbindungen zwei zusätzliche breite Signale einer metallorganischen Verbindung bei 4.63 und 5.72 ppm auf. Nach Derivatisierung mit Aceton wurde die als Nebenprodukt erwartete Mesitylsulfinsäure **69** nicht gefunden. Statt dessen wurde bei der wäßrigen Aufarbeitung aus dem angesäuerten Natronlauge-Extrakt in der Säurefraktion eine Verbindung isoliert, die im weiteren keine sauren, sondern vielmehr neutrale Eigenschaften besaß. Bereits früher konnte ich nachweisen, daß es sich bei dieser Verbindung um den cyclischen Sulfinsäureester **71** handelt³⁰: Bei ca. -30°C wird der Mesitylsulfonylrest durch Butyllithium an einer der beiden o-Methylgruppen deprotoniert; das schließlich freigesetzte Sulfinsäure-Dianion **70**, dessen aromatische Protonen die oben erwähnten NMR-Signale erzeugen, addiert Aceton und bildet nach Ansäuern unter Ringschluß das Thialacton **71**:

697071

Durch weitere Untersuchungen konnte nun zweifelsfrei gezeigt werden, daß diese Deprotonierung am Mesitylsulfonylrest auch dann stattfindet, wenn genau 2.0 Äquivalente Alkylolithium zugesetzt werden. Aus dem Trimylhydrazon des Acetophenons (68a) wurden so nach Derivatisierung der metallorganischen Verbindungen 41a und 70 mit überschüssigem Aceton bei -78°C und wäßriger Aufarbeitung Sulfinsäure (69) und cyclischer Sulfinsäureester (71) im Verhältnis 19:81 gefunden. Man kann also annehmen, daß die Acidität der beiden deprotonierten Methylgruppen (o- CH_3 und $\alpha\text{-CH}_3$) vergleichbar ist. Die Vinylolithiumverbindungen 41 werden durch Mesitylsulfonat im Gegensatz zu p-Toluolsulfonat vermutlich nur deswegen nicht protoniert, weil die reaktive o-ständige Methylgruppe ihr Proton auf überschüssiges Butyllithium übertragen hat, bevor die Fragmentierung einsetzt. Bei der Verwendung von nur 2 Äquivalenten Butyllithium ist es deshalb nicht unvernünftig, vor der Fragmentierung folgendes Gleichgewicht anzunehmen:



Nur dasjenige Hydrazon-Dianion, das während der Fragmentierung im Ketonteil deprotoniert war, lieferte die Sulfinsäure 69 und über die Vinylolithiumverbindung 41a den Allylalkohol 72a. Das an der Mesitylgruppe deprotonierte Hydrazon unterlag dagegen möglicherweise der Bamford-Stevens-Reaktion¹⁹⁰ unter Bildung des Sulfinsäure-Dianions 70 und Styrol. Die klassische Bamford-Stevens-Reaktion tritt normalerweise erst bei Temperaturen über 70°C²⁰⁰ ein. Bei der Umsetzung des Hydrazons 68r mit einem Äquivalent n-Butyllithium in Pentan unter Zusatz von 10 Volumen-Prozent TMEDA entwickelte sich jedoch bereits bei 0°C Stickstoff, so daß

eine Bamford-Stevens-Reaktion durchaus im Bereich der Möglichkeit liegt. Allerdings konnten bei diesem Versuch die erwarteten Penten- und Cyclopropanderivate nicht nachgewiesen werden.

Als Erklärung für das gleichzeitige Vorliegen von Mesitylsulfinsäure **69** und -sulfinsäureester **71** im obigen Versuch mit 2.0 Äquivalenten Base kann alternativ zur (fraglichen) Bamford-Stevens-Reaktion auch eine nachträgliche (langsame) Protonierung der Vinylolithiumverbindung **41a** durch Mesitylsulfinat nicht ausgeschlossen werden. Tatsächlich enthielt die Fraktion der Neutralstoffe viel polymeres Material mit starkem Styrolgeruch und nur wenig Allylalkohol **72a**, was keiner der vorgeschlagenen Erklärungen widerspricht. Eine Protonenübertragung von Aceton auf **41a** bei -78°C war bereits früher^{3 0} ausgeschlossen worden.

Um genauere Kenntnis vom Ablauf der Hydrazon-Deprotonierung zu erhalten, wurde die Shapiro-Reaktion am Mesitylsulfonylhydrazon des o-Methylacetophenons (**68b**) mit dem verglichen mit n-Butyllithium weniger reaktiven Methyllithium in Ether/THF-Mischung durchgeführt. Die Verwendung dieser Base erlaubte eine gasvolumetrische Verfolgung der Reaktion nach Zerewitinow. Bereits bei -78°C wurde sofort ein Äquivalent Gas bei der Deprotonierung der NH-Gruppe entwickelt. Mit 2.0 oder 3.0 Äquivalenten Methyllithium trat eine nennenswerte Gasentwicklung erst wieder bei ca. $-5^{\circ} - 0^{\circ}\text{C}$ auf, wobei beim weiteren Erwärmen auf Raumtemperatur insgesamt noch weitere 2.0 Äquivalente Gas aufgefangen wurden. Aus zahlreichen unabhängigen Versuchen mit n-Butyllithium war jedoch bekannt, daß bei -5°C bereits Stickstoff entwickelt wurde. Außerdem spalten die Hydrazonidionen bereits bei ca. -30°C den Sulfinsäurerest ab^{3 0, 2 0 1}. Unterstellt man, daß tatsächlich ein Äquivalent N_2 freigesetzt wurde, war das zweite Äquivalent Methyllithium nach bzw. während der Fragmentierung verbraucht worden, das dritte Äquivalent reagierte nicht. Diese Beobachtung läßt zwei Deutungen zu: entweder war eine Bamford-Stevens-Reaktion abgelaufen (fraglich), oder in geringer Menge vorliegende Vinylolithiumverbindung hatte restliches Hydrazon unter Bildung von (Poly-)Styrol an der α -Position deprotoniert, wobei nach Fragmentierung wieder katalytisch wirksame Vinylolithiumverbindung freigesetzt worden war. In beiden Fällen deprotonierte das zweite Äquivalent Methyllithium den Sulfinsäurerest. Nach Derivatisierung mit Aceton wurde der Allylalkohol **72b** erwartungsgemäß nicht nachgewiesen, wohl aber das Thialacton **71**. Bei der Umsetzung des Acetophenon-Hydrazons **68a** mit ca. 6 (!) Äquivalenten Methyllithium wurden oberhalb von -30°C insgesamt 2.5 Äquivalente Gas freigesetzt, nach der Behandlung mit Aceton wurde jeweils wenig Allylalkohol (**72a**), Sulfinsäure (**69**) und Thialacton (**71**) gefunden. Setzte man **68b** mit 2.5 Äquivalenten Methyllithium und 5 mol-% Diiso-

propylamin um und derivatisierte mit Aceton, wurde nur das Thialacton **71** als einziges identifizierbares Produkt erhalten.

Zusammenfassend kann man also feststellen, daß mit Methyllithium als Base die Deprotonierung der o-Methylgruppe des Mesitylsulfonylrestes zwar vermutlich erst nach der Fragmentierung erfolgt, die α -Position der untersuchten Hydrazone offenbar aber nur sehr langsam oder unvollständig deprotoniert wird, wie die teilweise Deprotonierung der α -Position mit 6 Äquivalenten Methyllithium zeigt.

Sofern die Vinylolithiumverbindung nicht nachträglich langsam vom Sulfinat **69** protoniert wird, folgt die vergleichbare Acidität der o-Methylgruppe und der α -Position in den Verbindungen **68** aus dem Verhältnis Sulfinsäure/Thialacton 19:81 (s. weiter oben) bei der Umsetzung von **68a** mit 2.0 Äquivalenten n-Butyllithium und Derivatisierung mit Aceton. Mit Butyllithium als Base muß die Deprotonierung sowohl der o-Methylgruppe als auch der α -Position vor der Fragmentierung erfolgen, da anderenfalls eine Vinylolithiumverbindung nicht isolierbar wäre. Die Hydrazon-Lösungen färben sich bei Zugabe von n-Butyllithium bereits bei -78°C augenblicklich rot, wenn die NH-Gruppe quantitativ deprotoniert ist und weitere Base zugesetzt wird. Eine derartige Farbänderung wird als Indikator für die Existenz von Hydrazon-Dianionen angesehen und bei der Titration von Alkylolithium-Lösungen nach Lipton und Shapiro²⁰² mit Dibenzylketon-Tosylhydrazon analytisch genutzt.

Da die Bildung des Mesitylsulfinsäuredianions **70** bei der Shapiro-Reaktion von Mesitylsulfonylhydrazonen also nicht zu vermeiden ist, kann man die Vinylolithiumverbindungen **41** nur bei Einsatz von mindestens drei Äquivalenten n-Butyllithium erhalten. Mit Methyllithium oder mit weniger als 3.0 Äquivalenten n-Butyllithium ist der Reaktionsverlauf uneinheitlich. In diesem Punkt bieten die Mesitylsulfonylhydrazone **68** keinen Vorteil vor den ursprünglich vorgeschlagenen Tosylhydrazonen²⁸, wohl aber in der niedrigeren Zerfallstemperatur und den wesentlich kürzeren Reaktionszeiten in der Shapiro-Reaktion. Andererseits sind sie auch thermisch viel stabiler als die oft nur schwer darstellbaren, teuren und nicht immer gut lagerfähigen Triisopropylbenzolsulfonylhydrazone.

Bei der Shapiro-Reaktion mit den sterisch gehinderten Hydrazonen des 2,4,6-Tri-methylacetophenons (**68f**), des 3,3-Dimethylpentan-3-ons (**68r**), des 1-Phenyl-3,3-dimethyl-butan-2-ons (**68s**) und des 2-Propionyl-naphthalins (**68y**) wurde zwar die Bildung der Vinylolithiumverbindungen durch Reaktion mit Elektrophilen nachgewiesen, wobei aber in der Regel nur geringe Mengen des erwarteten Produktes erhalten wurden und das Ergebnis meist schlecht reproduzierbar war. Die Deprotonierung

von **68y** mit drei Äquivalenten sec-Butyllithium oder von **68r** mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium und danach einem Äquivalent tert-Butyllithium führte zu keiner Verbesserung. **68r** lieferte auch mit LDA weder die Lithiumverbindung **41r** noch das Olefin **3r**. Bei der versuchten Derivatisierung mit Aceton bei -78°C ohne vorheriges Erwärmen auf Raumtemperatur wurden die als Abfangprodukte der entsprechenden Hydrazondianionen erwarteten β -Hydroxyhydrazone¹⁹⁵ nicht erhalten. Offenbar sind die α -Protonen der oben erwähnten Hydrazone nicht acid genug, um in der Shapiro-Reaktion abgespalten zu werden.

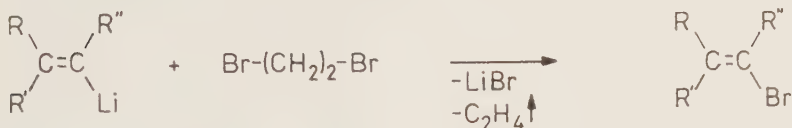
Auch das umfangreiche experimentelle Material zur Umsetzung von Tosylhydrazonen in der Monographie von R.H. Shapiro²⁸ zeigt, daß die Shapiro-Reaktion nur mit einfachen, sterisch ungehinderten Hydrazonen zu akzeptablen Ausbeuten führt. Ich untersuchte daher im weiteren nur die weniger gehinderten Hydrazone **68a,b,l,q,x** (und mit Einschränkung auch **68r**) auf ihre präparative Eignung zur Synthese von Vinylbromiden oder Allylalkoholen. Selbst diese Versuche waren nur teilweise erfolgreich und führten schließlich zur Konzeption der in den Kapiteln 2.4. und 2.8. bereits vorgestellten Methoden.

4.4. Synthese von Vinylbromiden aus Mesitylsulfonylhydrazonen über die Shapiro-Reaktion

In der Umsetzung von Mesitylsulfonylhydrazonen zu Vinylolithiumverbindungen mit anschließender elektrophiler Bromierung wurde ursprünglich ein brauchbarer Weg zu Bromolefinen gesehen. Als Testverbindung dienten zunächst die Hydrazone des Acetophenons und des *o*-Methylacetophenons (**68a** und **68b**), die über die Shapiro-Reaktion (s. experimenteller Teil) in die Vinylolithiumverbindungen **41a** und **b** umgewandelt wurden.

4.4.1. Umsetzung mit 1,2-Dibromethan

Es ist seit langem bekannt^{2 0 3}, daß metallorganische Verbindungen mit Ethylenbromid unter Substitution des Metalls durch Brom reagieren:



Bei der Behandlung der aus den Hydrazonen **68a** und **b** erzeugten Vinyl lithiumverbindungen mit Ethylenbromid bei -78°C bis 0°C wurden jedoch meistens polymere Produkte erhalten. Die in einigen Versuchen erfolgreiche Bildung der gewünschten Bromolefine war schlecht reproduzierbar oder wurde im vergrößerten Maßstab unergiebig. So scheiterten Ansätze mit mehr als 4-5 mmol **68a** oder **68b** stets aus ungeklärter Ursache. Außerdem ließ sich unverbrauchtes Ethylenbromid durch Destillation nur teilweise abtrennen (s. weiter unten), und nebenher entstand stets auch Bromethen in teilweise erheblicher Menge, was im Hinblick auf dessen Flüchtigkeit und das nachgewiesene cancerogene Potential^{2 0 4} sehr unerfreulich war.

Es wurden zahlreiche Versuche unternommen, um die Bildung von Polymeren zu unterbinden, die möglicherweise durch einen Angriff der Vinyl lithiumverbindung auf bereits entstandenes Bromolefin eingeleitet wird. Dieses Vorhaben gelang jedoch weder durch leichtes Erwärmen zur Beschleunigung der Reaktion von Ethylenbromid mit den Lithiostyrolen **41a** und **b**, welche sich bei der gasvolumetrischen Verfolgung der Ethylenentwicklung mit **41b** als relativ langsam erwies, noch durch inverses Eintropfen der Vinyl lithium-Lösung in eine Lösung von Ethylenbromid. Auch das sofortige Eingießen der Reaktionsmischung in eisgekühlte verdünnte Salzsäure nach beendeter Ethylenentwicklung zwecks Zerstörung letzter Basenreste führte zu keiner nennenswerten Verbesserung. Gelegentliche Teilerfolge hierbei erwiesen sich als nicht reproduzierbar. Nach der Ummetallierung der durch Shapiro-Reaktion erzeugten Vinyl lithiumverbindung **41b** mit wasserfreiem MgBr_2 -Etherat in Ether bzw. MgBr_2 in THF zur weniger reaktiven Grignard-Verbindung ergab die anschließende Derivatisierung mit 1,2-Dibromethan allenfalls Polymere.

Diese Polymerisationen traten manchmal schlagartig ein; hatten sie einmal eingesetzt, so unterblieb jede weitere Ethylen-Entwicklung, d.h. die Vinylolithiumverbindung reagierte von diesem Zeitpunkt an nicht mehr mit 1,2-Dibromethan.

Im Gegensatz zu der unbefriedigenden Bildung der Bromstyrole **2a** und **2b** (beide mit terminaler Doppelbindung) gelang die Darstellung der alkylsubstituierten Bromolefine **2q**, **2r** und **2x** nach der gleichen Methode auch im präparativen Maßstab mit der einzigen Schwierigkeit, daß die vollständige Abtrennung des unverbrauchten Ethylenbromids nie gelang. Ebenso bildete sich das 1-Brom-1-phenyl-but-1-en **2l** (ohne terminale Doppelbindung) aus dem durch Shapiro-Reaktion erzeugten **41l**. Verglichen mit bekannten Verfahren (s. Kapitel 2.3.) oder den in Kapitel 2. vorgestellten Methoden zur Bromolefinsynthese waren die erzielten Ausbeuten nur sehr gering. Anders als bei der Derivatisierung von **41a** oder **b** entwich hier bereits Ethen während der Zugabe von Ethylenbromid bei -78°C .

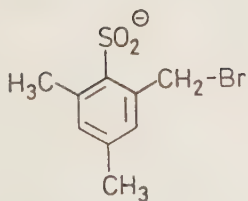
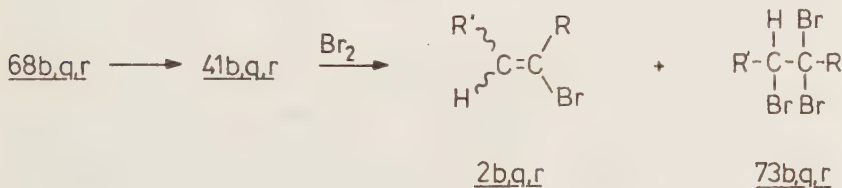
Sogar bei der Verwendung stöchiometrischer Mengen von 1,2-Dibromethan waren die destillierten Produkte stets mit dieser Substanz verunreinigt, was darauf hindeutet, daß zumindest einer der beiden Reaktionsschritte (Bildung von **41** oder Derivatisierung zum Bromolefin **2**) nicht quantitativ war.

Zur Abtrennung des Ethylenbromids versuchte ich azeotropes Ausschleppen mit Eisessig²⁰⁵, die Umsetzung mit Morpholin zu N-substituierten Morpholin-Derivaten (Abtrennung durch wäßrige Aufarbeitung), Erhitzen der Reaktionslösung oder des in Methanol, Ethanol, CCl_4 , Ether oder Methylenchlorid gelösten Rohproduktes mit Zinkstaub (teilweise unter Zusatz katalytischer Mengen Iod oder CuI^{74}) oder mit Natriumiodid in Aceton²⁰⁶ zur Enthlogenierung des Ethylenbromids. Mit der letztgenannten Methode hatten T.S. Patterson und J. Robertson²⁰⁶ nach Finkelstein²⁰⁷ Olefine aus 1,2-Dibromalkanen erzeugt; Berthelot²⁰⁸ hielt das aus Ethylenbromid entstehende Gas noch für Ethen. All diese Verfahren führten allenfalls zu einer Verringerung der 1,2-Dibromethan-Menge, nicht jedoch zu der angestrebten quantitativen Abtrennung, so daß weitere Versuche zur Derivatisierung von Vinylolithiumverbindungen mit Ethylenbromid eingestellt wurden.

4.4.2. Umsetzung mit Brom und anderen Bromierungsmitteln

Wegen der schlechten Reproduzierbarkeit der Umsetzungen mit 1,2-Dibromethan und seiner problematischen Abtrennung erschien es naheliegend, die durch Shapiro-Reaktion erhaltenen Vinylolithiumverbindungen direkt mit elementarem Brom zu derivatisieren. Von den Mesitylsulfonylhydrazonen **68b**, **68q** und **68r** ließ sich in

orientierenden Versuchen nur das Pinakolon-Derivat **68q** in 24-26% Reinausbeute zum Vinylbromid **2q** umsetzen, während die Bildung von **2r** aus **68r** fraglich war. Bei der versuchten Darstellung von **2b** aus **68b** wurden wie bei der entsprechenden Behandlung mit Ethylenbromid (vermutlich aus den gleichen Gründen) nur Polymere erhalten. Auch inverse Zugabe oder Lösen des Broms in THF oder Toluol änderte hieran nichts.

74

<u>2,41,68,73</u>	<u>R</u>	<u>R'</u>
<u>b</u>	2-CH ₃ -C ₆ H ₄	H
<u>q</u>	tert-Butyl	H
<u>r</u>	tert-Butyl	CH ₃

Durch Bromaddition an bereits gebildetes **2q** entstand auch das 1,2,2-Tribrom-3,3-dimethylbutan **73q**, dessen Bildung sich selbst durch exakte Dosierung des eingesetzten Broms nicht immer verhindern ließ. **73q** läßt sich jedoch durch Zn-Staub sehr einfach wieder zum gewünschten Bromolefin **2q** enthalogenieren⁷⁴. Daneben wurde selbstverständlich auch das 2-Brommethyl-4,6-dimethylbenzolsulfonat **74** als Abfangprodukt des Sulfinsäuredianions **70** gebildet und bei der wäßrigen Aufarbeitung separat isoliert.

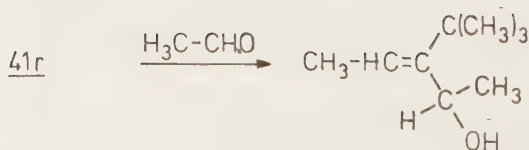
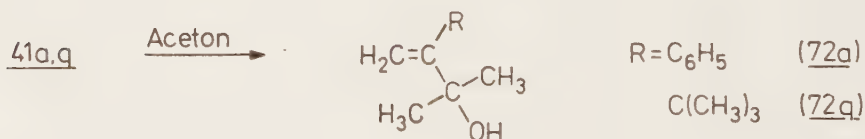
Bei der Umsetzung des Hydrazons **68b** wurde kein α -Brom-o-Methylstyrol **2b** gefunden. Die Fraktion der Neutralstoffe enthielt nach wäßriger Aufarbeitung nur polymeres Material ohne nachweisbare Mengen des 1,1,2-Tribromids **73b**. Daß hier

in der Säurefraktion keine Mesityl-Verbindung auftrat, könnte man erklären mit einer Reaktion des gebildeten Sulfinats **74** mit überschüssigem Brom zum Sulfonsäurebromid²⁰⁹, welches nach basischer Aufarbeitung als gut wasserlösliches Sulfonat verloren ging.

Die aus **68b** zugängliche Vinylolithiumverbindung **41b** reagierte mit N-Brom-Phthalimid nur in Spuren zum α -Brom-o-Methylstyrol **2b** und mit Tosylbromid wieder nur zu Polymeren.

4.5. Synthese von Allylalkoholen über die Shapiro-Reaktion

Als weitere präparative Anwendung für die Shapiro-Reaktion mit Mesitylsulfonylhydrazonen wurde die Eignung zur Synthese von Allylalkoholen untersucht, welche z.B. als Ausgangsmaterialien für die Sharpless-Epoxidierung²¹⁰ interessant wären. Hierzu wurden die nach Shapiro gebildeten Vinylolithiumverbindungen bei -78°C mit Ketonen oder Aldehyden umgesetzt. Als Modellverbindungen dienten die Allylalkohole **72a**, **72q** und **75**, die in reiner Form dargestellt wurden.



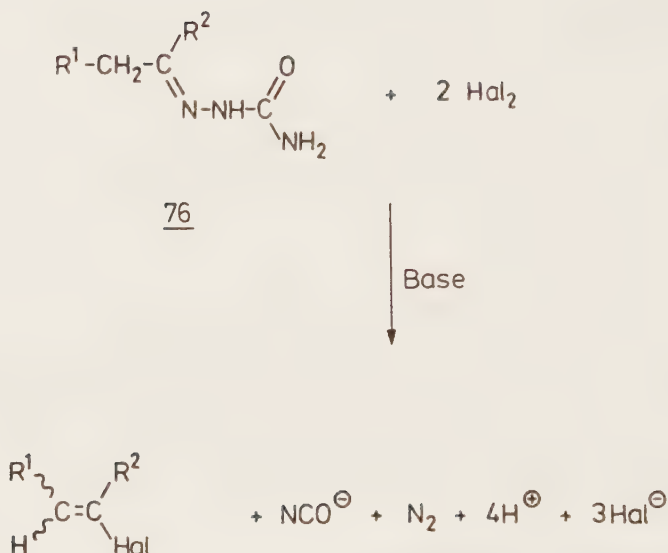
Auch bei diesen Verbindungen ist es vermutlich sinnvoller, die Vinylolithiumverbindungen direkt aus den nun in einer Stufe zugänglichen Bromolefinen darzustellen (s. Kapitel 2.4.ff).

Bei der Derivatisierung der Vinylolithiumverbindungen mit Aceton bereitete die Aldol-Addition und -Kondensation zu Diacetonalkohol (4-Hydroxy-4-methylpentan-2-on) bzw. Mesityloxid (4-Methyl-pent-3-en-2-on) gewisse Schwierigkeiten, da sich diese Nebenprodukte von den Allylalkoholen **72a** und **72q** destillativ nur unter Verlusten abtrennen ließen. Auch bei der Verwendung stöchiometrischer Mengen Aceton konnte diese Nebenreaktion nicht vollständig unterdrückt werden. Da die Bildung von Diacetonalkohol in protischen Lösungsmitteln reversibel ist²¹¹, wurde versucht, den Diacetonalkohol in einer Retro-Aldolreaktion wieder zum Aceton zu spalten und letzteres abzudestillieren. Obwohl prinzipiell bekannt ist und mit Kalium-tert-butylalkoholat bestätigt wurde, daß das Gleichgewicht in methanolischer Lösung weitgehend auf der Seite des Acetons liegt, führten die Reaktionsbedingungen nur zur Umwandlung der Allylalkohole in undefinierte Produkte.

4.6. Untersuchungen zur Bougault-Reaktion

In den Jahren 1916 und 1917 stellte J. Bougault eine neue Methode zur Darstellung substituierter α -Iod-acrylsäuren vor²¹². Bei diesem Verfahren wird ein Brenztraubensäurederivat in sein Semicarbazon überführt und in verdünnter Natronlauge mit Iod behandelt. Auch Brom oder Chlor wurden erfolgreich eingesetzt. In der Literatur existieren zwar keine Hinweise auf den Ablauf dieser Reaktion, es erscheint jedoch plausibel, die weiter unten skizzierte Stöchiometrie anzunehmen (im Literaturbeispiel Phenylbrenztraubensäure²¹² ist $R^1 = \text{Phenyl}$ und $R^2 = \text{COOH}$).

Leider sind die Angaben von J. Bougault zur präparativen Durchführung dieser Umsetzung sehr vage. Kirchner und Störmer²¹³ haben die Arbeiten von Bougault nachvollzogen und beobachteten einen wesentlich höheren Anteil an Nebenprodukten und erzielten generell niedrigere Ausbeuten.



In einer modifizierten Bougault-Reaktion untersuchte ich als Modellverbindungen die Semicarbazone des Acetophenons (76a, $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{Phenyl}$) und des Butyrophenons (76l, $\text{R}^1 = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}^2 = \text{Phenyl}$) in absolutem THF mit Kalium-tert-butylalkoholat als Base. Nach der Bromierung wurde überschüssiges Brom durch Sieden über Zn-Staub beseitigt und gleichzeitig das sicherlich mitentstandene 1,1,2-Tribrom-1-phenylethan bzw. -butan zum Bromolefin enthalogeniert (s. Kapitel 4.4.2.). Die bei der wäßrigen Aufarbeitung stets beobachtbare Gasentwicklung war auf die hydrolytische Spaltung der bei der Reaktion anfallenden Isocyansäure zu Ammoniak und CO_2 zurückzuführen.

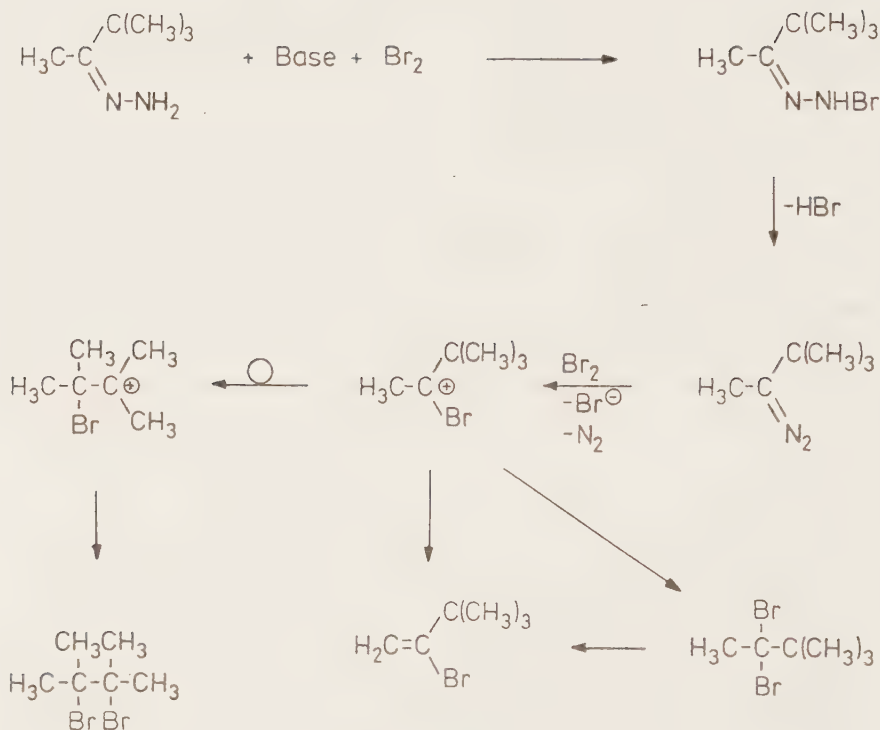
Zur vollständigen Umsetzung bis zum Vinylbromid sind vier Äquivalente Base nötig. Bei der Behandlung des Butyrophenon-Semicarbazons 76l mit nacheinander 4 Äquivalenten Kalium-tert-butanolat und 4 Äquivalenten Brom bei Raumtemperatur entwickelte sich augenblicklich Stickstoff und es entstand tatsächlich das erwartete Vinylbromid 2l, als Hauptprodukt wurde aber leider Butyrophenon 1l (1l:2l = 2:1) erhalten.

Die Erhöhung der Basenmenge auf 6 Äquivalente führte bei beiden Modellverbindungen zu einer nur minimalen Bildung des gewünschten Bromolefins. Vermutlich erfolgt unter den Bedingungen der Bougault-Reaktion auch N-Bromierung. Von den N-Brom-Tosylhydrazonen ist bekannt^{214,215}, daß sie mit Alkoholen oder besser noch mit Alkoholaten unter Abspaltung von Stickstoff, Bromid und p-Toluol-sulfat die entsprechenden Acetale bilden (s.hierzu weiter unten). Bei der Durchführung der Bougault-Reaktion mit **76a** in ethanolischer NaOH (statt THF/Kalium-tert-butanolat) bestand das Produktgemisch zu ca. 80% aus Acetophenon; Bromstyrol **2a** und 1,1-Dibrom-1-phenylethan waren zu nur je 10% enthalten. Behandelte man **76a** dagegen mit 3 Äquivalenten n-Butyllithium, setzte dann mit 2 Äquivalenten Brom um und erhitzte mit weiteren 3 Äquivalenten Kalium-tert-butanolat zur HBr-Eliminierung aus dem 1,1-Dibromid, so enthielt das Produktgemisch Bromolefin **2a** und restliches 1,1-Dibromid neben Spuren von Acetophenon und erheblichen Mengen undefinierter aromatischer Verbindungen.

4.7. Bougault-analoge Reaktionen

Die Bougault-ähnliche Umsetzung von Hydrazonen in basischer Lösung mit Halogenen zu Vinylhalogeniden wurde von den Gruppen um D.H.R Barton und S. Sternhell eingehend untersucht^{50,216,217}. Aus dem unsubstituierten Hydrazon des Pinakolons gewannen Pross und Sternhell⁵⁰ das 2-Brom-3,3-dimethylbut-1-en **2q** in 36% Ausbeute neben 15% 2,2-Dibrom-3,3-dimethylbutan und 7% 2,3-Dibrom-2,3-dimethylbutan. In den oben zitierten Arbeiten wurde ein Reaktionsmechanismus mit Diazoalkan-Zwischenstufe formuliert (Formelschema s. nächste Seite).

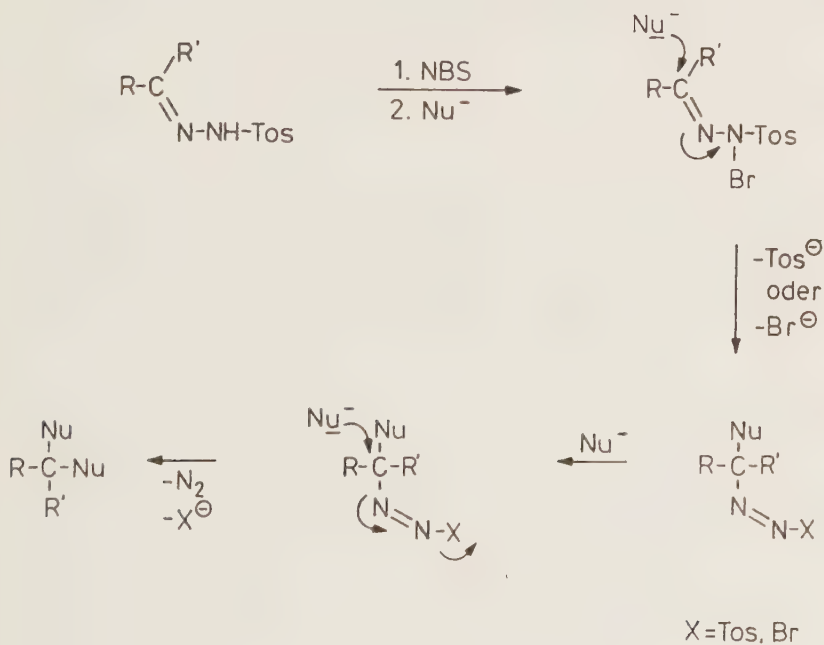
Obwohl das Auftreten des 2,3-Dibrom-2,3-dimethylbutans (Wagner-Meerwein-Umlagerung des intermediären Carbenium-ions) diese Annahme zu stützen scheint, halte ich diesen Vorschlag nicht für zwingend. Ich erhielt nämlich bei der Behandlung des unsubstituierten Acetophenonhydrazons in THF mit überschüssigem Butyllithium trotz 10minütigen Erhitzens auf Siedetemperatur bei der anschließenden Protonierung mit Wasser nur unverändertes Ausgangsmaterial zurück. Unter diesen Bedingungen hätte sich ein Diazoalkan zersetzen müssen.



Substituiert man das endständige Hydrazon-Stickstoffatom mit einer leicht austretenden Gruppe, dann sollte die Fragmentierung der Hydrazone wesentlich leichter erfolgen. G. Rosini^{2,14} behandelte Tosylhydrazone mit N-Brom-Succinimid und erhielt aus den im Gleichgewicht vorliegenden N-Brom-Tosylhydrazonen bei der Umsetzung mit Methanol die entsprechenden Dimethylacetale bzw. nach Aufarbeitung die freien Ketone (s. gegenüberliegende Seite, Nu = CH₃OH).

Durch Verwendung eines anderen Nucleophils wie z.B. Bromid (Nu = Br⁻) und eines wenig nucleophilen Lösungsmittels (z.B. THF) versuchte ich, auf diesem Weg geminale Dibromide und daraus Vinylbromide herzustellen. Obwohl die Reaktion einiger Trimyl- oder Tosylhydrazone mit NBS und Bromid-Ionen teilweise im gewünschten Sinne verlief, gelang es trotz Variation des Lösungsmittels und des

Kations nicht, reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. Auch bei der Umsetzung von Hydrazonen mit tert-Butyl-hypobromit (aus Kalium-tert-butanolat und Brom) oder mit Phosphorpentabromid entstand das entsprechende Bromolefin nur in geringer Menge.



5. Zusammenfassung

- 1) Mit 2,2,2-Tribrombenzo-{1,3,2}-dioxaphosphol werden Bromolefine in einstufiger Synthese aus enolisierbaren Ketonen, Aldehyden oder Acetalen hergestellt. Die Bromierung erfolgt chemoselektiv am Carbonylkohlenstoff; unsymmetrische, beidseitig enolisierbare Ketone liefern nach HBr-Eliminierung aus dem entstandenen geminalen Dibromid eine Mischung konstitutionsisomerer Bromolefine. Symmetrische oder nur einseitig enolisierbare Carbonylverbindungen ergeben einheitliche Produkte. Die Bildung von α -Bromketonen findet im allgemeinen in vernachlässigbarem Ausmaß statt und unterbleibt in einigen Fällen ganz. Entstandenes Bromketon läßt sich durch Filtration über basisches Aluminiumoxid leicht abtrennen. Das als Zwischenprodukt auftretende geminale Dibromid kann auf schonende Weise durch Erhitzen in Dimethylformamid zum Bromolefin dehydrobromiert werden. Bei der Umsetzung von Acetalen wird die Bildung eines geminalen Dibromids nicht beobachtet. Die Ausbeuten des vorgestellten einstufigen Verfahrens sind generell höher als diejenigen von literaturbekannten Methoden. Außerdem werden zehn bisher unbekannte Bromolefine auf diese Weise neu hergestellt.
- 2) Aliphatische Ether lassen sich mit 2,2,2-Tribrombenzo-{1,3,2}-dioxaphosphol in guten Ausbeuten zu Alkylbromiden spalten. Cyclische Ether bilden hierbei offenkettige Dibromide. Diese Ringöffnung verläuft an Oxiranen stereospezifisch. Vinylether werden nicht zu Vinylbromiden substituiert.
- 3) Auch mit dem gegenüber 2,2,2-Tribrombenzo-{1,3,2}-dioxaphosphol weniger reaktiven 1,1-Dibrom-methoxymethan lassen sich Ketone in einstufiger Reaktion mit hohen Ausbeuten zu Bromolefinen umsetzen. Die Bildung eines geminalen Dibromids oder eines Bromketons wurde dabei bislang nicht beobachtet. Dibrommethoxymethan ist ebenso wie das daraus gebildete Methylformiat flüchtig und läßt sich nach erfolgter Umsetzung schonend abdestillieren. Dies ist von Vorteil bei der Synthese von Bromolefinen, die bei der wäßrigen Aufarbeitung nach der Phospholmethode hydrolysieren. Bei der Behandlung von Oxiranen mit Dibrommethoxymethan werden nur uneinheitliche Produkte erhalten.
- 4) Es werden Vorschläge für die Mechanismen der oben genannten Reaktionen gemacht.
- 5) Durch Brom/Lithiumaustausch werden 11 Vinylolithiumverbindungen (zum Teil erstmals) hergestellt und ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch untersucht, bei

5 weiteren mißlingt die Synthese. Der Gehalt an Li-Ionen wird in einigen Fällen durch AAS bestimmt.

- 6) Es gelingt nicht, Lithiumsalz-freie Lösungen von Vinylolithiumverbindungen durch Ummetallierung aus Hg- oder Sn-Verbindungen zu erhalten.
- 7) Der Grundzustand der gelösten Vinylolithiumverbindungen wird anhand der ^1H - und ^{13}C -NMR-Verschiebungen ihrer vinylischen und aromatischen Kerne, deren Verschiebungsdifferenz gegenüber den entsprechenden Olefinen, der geminalen Kopplungskonstante der terminalen olefinischen Protonen und der an vier Verbindungen aufgelösten $^{13}\text{C}, ^6\text{Li}$ -Kopplung charakterisiert. Die Lösungsmittel- und Substituentenabhängigkeit dieser Parameter wird beschrieben und diskutiert.
- 8) Durch Linienformanalyse werden die Aktivierungsparameter der Diastereotopomerisierung des 1-Lithio-1-(1-naphthyl)-ethens bestimmt.
- 9) Zwischen der freien Aktivierungsenthalpie ΔG^* der Diastereotopomerisierung von Vinylolithiumverbindungen und der Differenz der $^2J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten der Methylenprotonen entsprechender Lithiumverbindungen und Olefine wird eine empirische Beziehung gefunden.
- 10) Die Shapiro-Reaktion mit Mesitylsulfonylhydrazonen benötigt mindestens drei Äquivalente n-Butyllithium. Mit Methyllithium als Base oder mit weniger als drei Äquivalenten n-Butyllithium verläuft die Reaktion uneinheitlich. Die untersuchten Substrate eignen sich nicht für eine präparativ befriedigende Verwendung der Shapiro-Reaktion zur Synthese von Bromolefinen oder Allylalkoholen.
- 11) Bromolefine lassen sich durch Varianten der Bougault-Reaktion nicht herstellen.

6. Experimenteller Teil

6.1. Allgemeine Vorbemerkungen

Alle Schmelzpunkte wurden im Kupferblock bestimmt und sind ebenso wie die Siedepunkte unkorrigiert. Zur Aufnahme der Infrarotspektren (IR) dienten ein Fourier-Spektrometer Typ IFS 45 der Fa. Bruker und ein Gitterspektrograph Modell 125 der Fa. Perkin-Elmer. Die Messung der UV-Spektren erfolgte mit dem selbstregistrierenden Spektralphotometer DMR 10 der Fa. Zeiss.

Die ^1H -NMR-Spektren wurden an Geräten der Fa. Varian (Typ A-60, HA-60-IL und XL-100) und der Fa. Bruker (WP-80-CW und WP 360) aufgenommen, zur Aufnahme der ^{13}C -NMR-Spektren diente ausschließlich ein Spektrometer vom Typ Varian XL-100. Die chemischen Verschiebungen sind, soweit nichts anderes vermerkt, in ppm (δ) in Richtung abnehmender Feldstärke mit Tetramethylsilan als internem Standard angegeben. Die Temperaturmessung in den NMR-Spektrometern erfolgte entweder durch ein Thermoelement in einem flüssigkeitsgefüllten NMR-Rohr oder mit einem Methanol-Meßröhrchen. Zur Aufnahme der ^{31}P -NMR-Spektren diente ein NMR-Spektrometer FT-80 der Fa. Varian; als externer Standard wurde 85proz. Orthophosphorsäure benutzt.

Das verwendete Tetrahydrofuran (Janssen) wurde in einer Umlaufapparatur unter Argon über Kalium-Benzophenon-Radikalanion aufbewahrt und vor Gebrauch jeweils frisch abdestilliert. Diethylether, Hexan und Pentan wurden über KOH vorgetrocknet, destilliert und über Natriumdraht aufbewahrt. Aromatische Kohlenwasserstoffe wurden lediglich destilliert, wobei ein Vorlauf von etwa 30% verworfen wurde, und ebenfalls über Natrium aufbewahrt. Zur Absolutierung von Chloroform s. Kapitel 6.4.. Alle übrigen absoluten Lösungsmittel wurden nach den Vorschriften von Bunge²¹⁸ und Weissberger²¹⁹ erhalten. Alle metallorganischen Verbindungen und absoluten Lösungsmittel wurden unter Argon gelagert und gehandhabt. Die dazu nötigen Geräte bewahrte man bei 80°C im Trockenschrank auf. Die Reaktionsgefäße wurden zusätzlich im Wasserstrahl-Vakuum (mit zwischengeschaltetem CaCl_2 -Rohr) in der entleuchteten Bunsenbrennerflamme ausgeheizt und mit Argon gespült.

Die ^{13}C -Proben der Vinylolithiumverbindungen wurden in mit Argon gefüllten Schlenkrohren aufbewahrt, die ihrerseits in Trockeneis gelagert wurden. Die Proben waren so im allgemeinen mehrere Wochen haltbar. Zur Handhabung von lithiumorganischen Verbindungen sei im übrigen auf die einschlägige Literatur^{145, 220} verwiesen. Detaillierte Angaben zur Synthese und Behandlung der Vinylolithiumverbindungen 41 folgen an späterer Stelle.

Tert-Butyllithium wurde nach Shapiro et al.²⁰² mit 1,3-Diphenylpropan-2-on-tosylhydrazon titriert. Die Darstellung und Bestimmung von (⁶Li)n-Butyllithium folgt ebenfalls an späterer Stelle.

6.2. Synthese der Ketone 1

Die Carbonylverbindungen 1a,b,c,g,j,l,q,u,v und w wurden käuflich erworben, Phenylacetaldehyd-dimethylacetal und Cyclopentanon-diethylacetal waren in der Chemikaliensammlung des Arbeitskreises vorrätig.

6.2.1. Synthese von aromatischen Ketonen durch Friedel-Crafts-Acylierung

Sofern nichts anderes vermerkt ist, wurden die Verbindungen nach einer allgemeinen Literaturvorschrift⁵⁷ aus 1.0 mol Aromat und 1.05 mol frisch destilliertem Säurechlorid mit 160 g (1.2 mol) Aluminiumchlorid in 400 ml 1,2-Dichlorethan gewonnen.

2,4,6-Trimethylacetophenon (1f)

Hergestellt nach der oben zitierten Vorschrift aus 1.0 mol (120 g, 139 ml) Mesitylen und 1.05 mol (82.4 g, 74.7 ml) frisch destilliertem Acetylchlorid.

Ausbeute 95.9 g (0.59 mol, 59% d.Th.; Lit.²²¹: ca. 90% d.Th. ohne Siedepunkt und Reinheitskriterium; als Lösungsmittel war CS₂ verwendet worden).

Sdp.: 110 - 114°C/15 Torr (Lit.²²²: 235 - 236°C).

¹H-NMR (CCl₄): δ = 6.63 (s, 2 arom.H), 2.25 (s, p-CH₃), 2.15 (s, -CO-CH₃), 2.09 (s, 2 o-CH₃).

Eine analog nach Lit.²²³ in Petrolether durchgeführte Synthese brachte eine Ausbeute von 75% d.Th.

4-Phenylacetophenon (1h)

Hergestellt nach der oben zitierten Vorschrift aus 0.5 mol Biphenyl (77.1 g, halber Ansatz) und 0.53 mol frisch destilliertem Acetylchlorid (82.4 g, 74.7 ml). Das Rohprodukt wurde durch Umkristallisation aus Ethanol gereinigt.

Ausbeute 68.7 g (0.35 mol, 69 % d.Th.; Lit.²²⁴: 80% d.Th., Darstellung in CS₂; Lit.⁵⁷ 60%)

Schmp. 118 - 120°C (Lit.^{2 2 4}: 120 - 121°C; 120°C^{5 7}).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.90, 7.54 (Pseudo-AB-System mit J_{AB} = 8 Hz, 4 arom. H), 7.33 (mc, 5 arom. H), 2.53 (s, CH₃).

2,4,6-Trimethylpropiophenon (Ii)

Nach einer Vorschrift von A. Klages^{2 2 3} wurden 2.08 mol Mesitylen (250.0 g, 287.4 ml) und 3.24 mol frisch destilliertes Propionylchlorid (300.0 g, 282.0 ml) mit 1.96 mol Aluminiumchlorid (260.6 g) in 500 ml destilliertem Petrolether umgesetzt. Das anfangs farblose bis hellgelbe Präparat färbte sich auch nach zweimaliger Destillation und Säulenfiltration über Aktivkohle jeweils innerhalb weniger Stunden schwarz. Eine Redestillation über festem KOH^{2 2 5} führte schließlich zu einem farblosen Produkt, das sich auch nach mehreren Monaten nicht mehr verfärbte.

Ausbeute nach zweimaliger Destillation: 138.9 g (0.79 mol, 38% d.Th.; Lit.^{2 2 3}: ca. 70% d.Th.).

Sdp.: 125 - 135°C/13 Torr (Lit.^{2 2 3}: 125°C/13 Torr).

¹H-NMR (CCl₄): δ = 6.65 (s, 2 arom. H), 2.52 (q, J = 7.2 Hz, CH₂), 2.16 (s, p-CH₃), 2.04 (s, 2 o-CH₃), 1.07 (t, J = 7.2 Hz, CH₃).

Ein 2. Ansatz im 870-mmol-Maßstab nach der oben zitierten Analogvorschrift in Ethylenchlorid lieferte ebenfalls eine Ausbeute von 38% d.Th.. Im Destillationsrückstand befanden sich olefinische Kondensationsprodukte.

1-Acetylnaphthalin (Im)

Hergestellt nach der oben zitierten Vorschrift aus 1.00 mol Naphthalin (128.2 g) und 1.05 mol frisch destilliertem Acetylchlorid (82.4 g, 74.7 ml).

Ausbeute 114.2 g (0.67 mol, 67% d.Th.; Lit.: 60% d.Th.^{5 7}; 93% d.Th.^{2 2 6}).

Sdp.: 157 - 160°C/12 Torr (Lit.: 166°C/12 Torr^{5 7}; 163°C/15 Torr^{2 2 6}).

¹H-NMR (CCl₄): δ = 8.93 (d, J = 8 Hz, ortho- oder peri-H), 7.7 - 6.9 (m, 6 arom. H), 2.43 (s, CH₃).

1-Propionylnaphthalin (1n)

Hergestellt nach der oben zitierten Vorschrift aus 500 mmol Naphthalin (64.1 g, halber Ansatz) und 525 mmol frisch destilliertem Propionylchlorid (48.6 g, 45.6 ml). Das Produkt war mit etwas 2-Propionylnaphthalin verunreinigt.

Ausbeute 32.2 g (174 mmol, 35% d.Th.; Lit.^{2 2 7}: ca. 30% d.Th.).

Sdp.: 162 - 168°C/12 Torr (Lit.^{2 2 7}: 167 - 173°C/14.5 Torr).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.44 (m, 1 arom. H), 7.70 (mc, 3 arom. H), 7.35 (mc, 3 arom. H), 2.93 (q, J = 7 Hz, CH₂), 1.20 (t, J = 7 Hz, CH₃).

9-Acetylanthracen (1o)

In einem 1l-Dreihalskolben mit Rührer, Thermometer und Kühler wurden 50.0 g Anthracen (0.28 mol) in 320 ml frisch dest. Benzol (Vorlauf verworfen) suspendiert und mit 120 ml Acetylchlorid (1.68 mol) versetzt. Nach Kühlen auf ca. -10°C (Eis/NaCl) wurden 78 g AlCl₃ (0.59 mol) portionsweise eingetragen, wobei die Temperatur unter 0°C blieb (heftige HCl-Entwicklung). Anschließend wurde 30 Minuten bei 0°C gerührt, auf Raumtemperatur gebracht und der rote AlCl₃-Komplex rasch abgesaugt. Nach Hydrolyse mit einer Mischung aus Eis und conc. HCl wurde der verbleibende Rückstand aus Ethanol umkristallisiert (beim raschen Abkühlen auf Raumtemperatur fiel als 1. Fraktion nicht umgesetztes Anthracen aus).

Ausbeute 18.4 g (84 mmol, 30% d.Th.; Lit.^{2 2 8}: 57 - 60% d.Th.).

Schmp.: 70 - 71°C (Lit.^{2 2 8}: 75 - 76°C).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.40 (s, H an C-10), 7.9 (mc, 4 arom. H), 7.5 (mc, 4 arom. H), 2.80 (s, CH₃).

Ein weiterer Ansatz mit 89.2 g Anthracen (0.5 mol), 266.9 g Acetylchlorid (3.4 mol), 133.4 g AlCl₃ (1.0 mol) und 650 ml Benzol lieferte 44.15 g 1o (0.2 mol, 40% d.Th.) mit einem Schmp. von 72 - 75°C; das Produkt enthielt ca. 10% Anthracen.

9-Propionylanthracen (1p)

Verfahren und Ansatzgröße wie bei Acetylanthracen, Acylierung jedoch mit 155 ml Propionylchlorid (1.68 mol). Die Hydrolyse des AlCl₃-Komplexes mit Eis/conc. HCl erfolgte wegen mangelhafter Benetzung nur langsam. Es wurde aus Ethanol umkristallisiert; die Abtrennung des nicht umgesetzten Anthracens erfolgte wie

beim Acetylanthracen **10**, wobei 29.3 g zurückgewonnen wurden (umgesetzt: 116 mmol). Das Produkt schied sich zunächst ölig ab, erstarrte aber nach 3 Stunden bei 0°C in Form brauner Blättchen.

Ausbeute 11.2 g (48 mmol, 41% d.Th. bez. umgesetzten Anthracens).

Schmp.: 72-75°C (Lit.²²⁹: ca. 78°C).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.38 (s, H an C-10), 7.95 (mc, 2 arom. H), 7.70 (mc, 2 arom. H), 7.40 (mc, 4 arom. H), 3.03 (q, J = 7 Hz, CH₂), 1.33 (t, J = 7 Hz, CH₃).

6.2.2. Synthese von Ketonen durch Reaktion von Grignard-Verbindungen mit Nitrilen oder Säurechloriden

Hinweis zur Synthese von 2,6- und 3,5-Dimethylbenzonitril (4a und 4b) durch Sandmeyer-Reaktion

Zur Unterdrückung einer unerwünschten Bildung von 2,6-Dimethylchlorbenzol wurde im ersten Ansatz zur Herstellung von **4a** in Abweichung von der benutzten Analogie-Vorschrift²³⁰ nicht in salzsaurer, sondern in schwefelsaurer Lösung diazotiert. Hierbei fiel jedoch das Diazoniumsalz aus, so daß die folgende Umsetzung mit NaCN/CuCN in Suspension durchgeführt werden mußte, was erhebliche Schwierigkeiten verursachte. Darüberhinaus bedurfte es einer peinlichen Kühlung der Suspension, um die Gefahr einer explosionsartigen Zersetzung des Niederschlages möglichst gering zu halten. Bei allen folgenden Ansätzen zur Synthese von **4a** und **4b** wurde aus diesem Grund in salzsaurer Lösung diazotiert; das Diazoniumchlorid blieb hier bei beiden Substraten gelöst.

2,6-Dimethylbenzonitril²³¹ (4a)

Die Lösung von 219 g KCN in Wasser (auf 750 ml aufgefüllt, entsprechend einer ca. 4.5-molaren Lösung) wurde mit 112 g (1.25 mol) CuCN versetzt, auf 0°C gekühlt und zunächst beiseite gestellt. Das verwendete CuCN wurde entweder von der Fa. Fluka bezogen oder zuvor frisch bereitet²³².

121.2 g (1.0 mol) 2,6-Dimethylanilin wurden unter Rühren und guter Eis/NaCl-Kühlung im 4l-Erlenmeyerkolben mit 500 ml 28%iger Salzsäure versetzt und bei max. +5°C unter kräftigem Rühren nach und nach mit der stöchiometrischen Menge NaNO₂ (69.0 g, 1.0 mol) diazotiert. Nach beendeter Zugabe wurde mit KI/Stär-

ke-Papier auf freie HNO_2 geprüft und noch so viel Nitrit zugefügt, bis der Nachweis eindeutig positiv war. Anschließend wurde mit fester Soda vorsichtig neutralisiert. Die vorbereitete CuCN -Lösung wurde mit ca. 250 ml Benzol überschichtet und die erhaltene Diazoniumsalzlösung unter heftigem Rühren bei max. 5°C zuge tropft. Nach beendeter Zugabe wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht aufbewahrt. Anschließend erwärmte man so lange auf 60°C , bis die N_2 -Entwicklung abgeschlossen war. Nach dreimaliger Extraktion mit insgesamt 2 l Ether wurden die vereinigten Etherphasen je 3 mal mit jeweils 200 ml 2n NaOH und 2n HCl gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wurde durch Sublimation bei $80^\circ\text{C}/12$ Torr gereinigt.

Ausbeute 59.8 g (0.457 mol, 46% d.Th.).

Schmp.: $85\text{--}88^\circ\text{C}$ (Lit.²³¹: $89\text{--}89.5^\circ\text{C}$; Lit.⁶⁰: $90\text{--}91^\circ\text{C}$)

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 7.16, 6.96$ (AB_2 -System, arom. H), 2.49 (s, CH_3).

Bei Umkristallisation aus Ethanol statt Sublimation war die Ausbeute geringer.

3,5-Dimethylbenzonitril (4b)

Die Synthese erfolgte nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren für das 2,6-Dimethylbenzonitril (4a) aus 75.0 ml 3,5-Dimethylanilin (600 mmol, 72.8 g) in 150 ml 28%iger HCl mit einer Lösung von 45.5 g NaNO_2 in 150 ml Wasser. Zur Bereitung der Cyanidlösung wurden 88.2 g NaCN (1.800 mol) mit Wasser gelöst, auf 400 ml aufgefüllt und mit 67.2 g CuCN (660 mmol) versetzt.

Die Reinigung erfolgte durch Destillation im Säbelkolben.

Ausbeute 30.5 g (233 mmol, 38% d.Th.; Lit.⁵⁴: 45% d.Th.).

Sdp.: $110 - 115^\circ\text{C}/20$ Torr (Lit.²³³: $98.3 - 98.4^\circ\text{C}/10$ Torr).

Schmp.: $40 - 45^\circ\text{C}$ (Lit.⁵⁴: 42.9°C).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 7.23$ (s, 3 arom. H), 2.33 (s, 2 CH_3).

1-Imino-1-(2,6-dimethylphenyl)ethan (5a)

In einem 1l-Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Kolonnenkopf mit aufgesetztem Rückflußkühler und Trockenrohr wurde aus 6.2 g Mg -Spänen (255 mmol) unter 25 ml Ether mit 15.5 ml (250 mmol) Methyljodid in 100 ml Ether die Grig-

nard-Verbindung hergestellt. Nach beendeter Reaktion wurden 26.23 g (200 mmol) 2,6-Dimethylbenzonitril **4a** in 150 ml Xylol bei Raumtemperatur zugetropft und der Ether über den Kolonnenkopf abdestilliert. Nach 6stündigem Rückflußkochen und Stehen bei Raumtemperatur über Nacht wurde unter Eiskühlung mit 150 ml 15proz. HCl zersetzt, das ausgefallene Iminhydrochlorid abgesaugt und mit 2n HCl und Petrolether gewaschen. Das in CCl_4 unlösliche Iminhydrochlorid ließ sich weder durch 6stündiges Sieden in 150 ml einer 2:1-Mischung von Methanol und conc. HCl, noch durch 13.5stündiges Rückflußkochen in 200 ml einer 1:1-Mischung aus n-Propanol und halbkonzentrierter HCl zum Keton hydrolysieren. Durch Zugabe von NaOH zur Hydrolyse-Lösung bis zur basischen Reaktion und Extraktion mit Ether wurde jeweils das freie Imin **5a** erhalten. Beim Stehen bildete sich nach dem ersten Hydrolyseversuch ein fester Bodensatz von 2.41 g Iminhydrochlorid (13.1 mmol, 7% d.Th.). Nach Destillation des rohen Imins wurden 13.88 g **5a** (94.4 mmol, 47% d.Th.) vom Sdp. 105 - 107°C/12 Torr gewonnen.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 6.84 (aromat. H), 2.18 (s, 3 CH_3).

IR (Film): 3240, 3200 (NH); 3066, 3018, 2954, 2922 (CH); 1700 (w), 1637 (C=NH); 1465, 1428, 1376, 1334, 1186, 1044, 960, 877, 771 cm^{-1} .

5a wurde zwar bereits in biochemischen Arbeiten verwendet^{2,3,4}, aber bisher noch nicht charakterisiert.

2,6-Dimethylacetophenon (1d)

Das gesamte bei der vorstehend beschriebenen Synthese des Imins **5a** erhaltene Material (Imin und Iminhydrochlorid, zusammen 107.6 mmol) wurde portionsweise in conc. HCl gelöst und über Nacht zum Sieden erhitzt. Nach dem üblichen Ausethern und Trocknen der organischen Phase über Na_2SO_4 wurde nach Destillation im Wasserstrahlvakuum das Keton **1d** in einer Ausbeute von 7.7 g (52.0 mmol, 48% bez. **5a**, 26% bez. 2,6-Dimethylanilin, Lit.^{5,6}: 44%) erhalten.

Sdp.: 110 - 112°C/23 Torr (Lit.: 106°C/17 Torr^{5,6}, 111 - 112°C/23 Torr^{5,9}).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , 60 MHz): δ = 6.85 (AB_2 -System, nicht aufgelöst, aromat. H), 2.27 (s, CH_3), 2.13 (s, 2 o- CH_3); bei 80 MHz in CDCl_3 spaltete das aromat. AB_2 -System auf: ν_A = 7.08 ppm, ν_B = 6.89 ppm.

Ein weiterer Ansatz mit Nitril **4a** und 2 Moläquivalenten Methylmagnesiumiodid, Hydrolyse des Magnesiumkomplexes mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung (hierbei blieb das Imin(hydrochlorid) in Lösung, **5a** ließ sich durch Ausethern isolieren)

und Aufarbeitung nach Literaturangaben^{5,8} brachte ebenfalls eine Ausbeute von 27% d.Th..

3,5-Dimethylacetophenon (1e)

Diese Verbindung wurde auf die gleiche Weise wie das zuvor beschriebene 2,6-Dimethylacetophenon (1d) mit 2 Moläquivalenten Methylmagnesiumiodid aus 13.1 g (100 mmol) 3,5-Dimethylbenzonitril 4b hergestellt. Die Reaktion war nach 3stündigem Rückflußkochen abgeschlossen. Der Magnesiumkomplex wurde mit gesättigter NH_4Cl -Lösung zersetzt und der Ansatz nach Literaturangaben^{5,8} aufgearbeitet. Es wurden 5.01 g (34 mmol, 34% d.Th.) 1e vom Sdp. 106-111°C/11 Torr erhalten (Lit.: 118°C/20 Torr^{5,3}, 129°C/22 Torr^{5,4}).

¹H-NMR (CCl_4): δ = 7.43 (s, 2 o-H), 7.07 (s, p-H), 2.50 (s, 1 CH_3), 2.30 (s, 2 CH_3).

Ein weiterer Ansatz mit 30.1 g 4b (230 mmol), bei dem nach Literaturvorschrift^{5,3} ohne Lösungsmittelwechsel in Ether gearbeitet wurde, lieferte 13.4 g (89.7 mmol, 39% d.Th., Lit.^{5,3}: 64% d.Th.) 3,5-Dimethylacetophenon vom Sdp. 107-108°C/14 Torr. Die Aufarbeitung erfolgte hierbei wie oben nach Literatur^{5,8}.

2,2-Dimethylpentan-3-on (1r)

Im ausgeheizten 1l-Dreihalskolben mit Rührer, 250ml-Tropftrichter und Intensivkühler wurden unter N_2 12.2 g (500 mmol) Magnesiumspäne und 40 ml absol. Ether unter Schutzgas vorgelegt und die Reaktion durch Zugabe von 1.0 ml tert-Butylchlorid gestartet. Innerhalb von 2 Stunden wurden weitere 54.0 ml tert-Butylchlorid in 220 ml absol. Ether zugetropft, insgesamt 46.3 g (500 mmol) tert-Butylchlorid. Über Nacht wurde bei Raumtemperatur weitergerührt. Die filtrierte Lösung des Grignard-Reagens wurde unter Eiskühlung und Rühren innerhalb von 2 Stunden zu einer Mischung von 43.5 ml (46.3 g, 500 mmol) Propionylchlorid, 300 ml absol. Ether, und 0.5 g (5.1 mmol) CuCl (oder CuI) getropft, ca. 16 Stunden bei Raumtemperatur gehalten und anschließend 2 Stunden auf dem Dampfbad erhitzt. Nach vorsichtiger Hydrolyse mit 200 ml Eiswasser wurden die Phasen getrennt, die wäßrige Phase nochmals mit 200 ml Ether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit 50 ml 2n NaOH und 50 ml 2n HCl gewaschen, über CaCl_2 getrocknet und einrotiert. Nach Destillation wurden 18.9 g (166 mmol, 33% d.Th.) 1r vom Sdp. 123.5 - 126°C/760 Torr erhalten (Lit.^{6,2}: Sdp. 125 - 125.8°C, Ausbeute 47% d.Th. mit Überschuß an Säurechlorid).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 2.43$ (q, $J=7.0$ Hz, CH_2), 1.13 (s, tert-Butyl), 0.97 (verdecktes t, $J=7.0$ Hz, CH_3).

2-Imino-3,3-dimethyl-1-phenylbutan (5c)

Analog zur Darstellung von 1d wurden 6.20 g (255 mmol) Mg-Späne mit 25 ml absol. Ether vorgelegt und 28.8 ml (31.63 g, 250 mmol) Benzylchlorid in 100 ml absol. Ether zugetropft. Nach beendeter Reaktion tropfte man 21.8 ml (16.6 g, 200 mmol) Pivaloylnitril in 150 ml absol. Xylol zu, destillierte den Ether in der bei 1d beschriebenen Weise ab und erhitze 16 Stunden zum Sieden. Anschließend wurde unter Eiskühlung mit einem Gemisch aus 50 ml conc. HCl und 100 ml Wasser hydrolysiert und das ausgefallene 2-Imino-3,3-dimethyl-1-phenylbutan-Hydrochlorid abgesaugt und im Exsikkator getrocknet. Das erhaltene Material (33.8 g farblose Kristalle, Rohausbeute 80% d.Th.) enthielt noch etwas Xylol und wurde ohne weitere Reinigung umgesetzt. Durch Übersichten mit 2n NaOH im NMR-Rohr wurde das Spektrum der freien Base⁶⁴ erhalten:

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 7.15$ (m, Phenyl), 3.48 (s, CH_2), 1.22 (s, tert-Butyl).

3,3-Dimethyl-1-phenylbutan-2-on (1s)

4.67 g (20.5 mmol) des zuvor beschriebenen 5c wurden mit 40 ml 2n HCl 6 Stunden zum Sieden erhitzt, die erkaltete Lösung 3 mal mit je 20 ml CH_2Cl_2 extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit 5 ml 2n Soda-Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels unter Normaldruck (Rohausbeute 2.83 g) wurde im Vakuum fraktioniert.

Ausbeute 2.07 g (10.7 mmol, 52% d.Th.).

Sdp.: 113 - 115°C/10 Torr (Lit.⁶⁴: 130 - 131°C/21 Torr).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 7.08$ (s, Phenyl), 3.62 (s, CH_2), 1.10 (s, tert-Butyl).

6.2.3. Hydrolyse von Phenylacetaldehyd-dimethylacetal

Nach Literaturangaben⁶⁵ wurden 75g Kieselgel mit 150 ml $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CHCl}_3$ 1:1 vermischt und mit 7.5 ml 2n H_2SO_4 geschüttelt. Nach ca. 3 Minuten verschwand die wäßrige Phase. Anschließend wurden 25 ml Acetal zugegeben und 30 Minuten gerührt. Nach Absaugen (Glasfritte G3), Neutralisation des Filtrates mit 2n Soda-

lösung und Einrotieren wurde diese Prozedur wiederholt. Der Prozeß wurde noch ein drittes Mal mit dem vereinigten Kieselgel der ersten beiden Male durchgeführt, wobei weitere 15 ml 2n H_2SO_4 und 250 ml CH_2Cl_2 zugesetzt wurden. Nach 22 Stunden Rühren betrug der durch NMR-Integration bestimmte Umsatz etwa 75%. Eine Wiederholung mit 3-tägigem Rühren brachte keine weitere Änderung. Zur Bromolefinsynthese wurde die erhaltene Mischung eingesetzt.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 9.43 (t, 2.5 Hz, CHO), 7.10 (s, arom. H, Aldehyd und Acetal), 4.40 (t, J = 5.5 Hz, CH, Acetal), 3.44 (d, J = 2.5 Hz, CH_2 , Aldehyd), 3.18 (s, OCH_3), 2.78 (d, J = 5.5 Hz, CH_2 , Acetal).

Die Hydrolyse gelang nicht durch 30minütiges Erwärmen auf 40°C mit 2n Schwefelsäure in Methanol oder Destillation mit 2n H_2SO_4 (das Acetal ist wasserdampflich). Ebenso mißlang der Versuch, den Aldehyd über das Bisulfit-Addukt beim Schütteln des Acetals mit einer wäßrigen NaHSO_3 -Lösung zu isolieren.

6.3. Synthese von Bromolefinen nach bekannten Methoden

1-Brom-2,2-bis(2-methylphenyl)-1-phenylethen (2k)

14.23 g (50.0 mmol) 1,1-Bis(2-methylphenyl)-2-phenylethen **3k** (aus der Chemikaliensammlung des Arbeitskreises) wurden in 80 ml Eisessig und 80 ml CHCl_3 gelöst und innerhalb von 5 Minuten mit 8.00 g (2.55 ml, 50 mmol) Brom versetzt. Nach 30minütigem Rühren bei Raumtemperatur wurde 45 Minuten auf dem Dampfbad erwärmt. Bei 60° Badtemperatur wurden 120 ml des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum entfernt und bis zur bleibenden Trübung H_2O zugetropft. **2k** fiel beim Abkühlen in Form gelblicher Kristalle aus.

Ausbeute 15.14 g (83% d.Th.).

Schmp. $96\text{--}99^\circ\text{C}$ (aus Ethanol, Lit.⁷⁰ $101.5\text{--}102^\circ\text{C}$).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7.05 (mc, 13 arom.H), 2.43 (s, CH_3), 2.01 (s, CH_3).

1,2-Dibrom-1-phenylethan (7)

Nach allgemeiner Vorschrift⁷² wurden 20 mmol Styrol in CCl_4 mit der äquivalenten Menge Brom umgesetzt, im Vakuum eingengt und die ausgefallenen farblosen

Nadeln abgesaugt. Ausbeute 4.8 g (18.2 mmol, 91% d.Th.), Schmp. 69-73°C (Lit.⁷²: 95% d.Th., Schmp. 74°C).

¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.28 (s, arom. H), 5.03 (dd, J = 6 und 10 Hz, -CHBr-), 3.94 (Zentrum des AB-Teils, -CH₂Br).

α -Bromstyrol (2a)

Nach Literaturangaben⁷³ wurden 34 mmol 1,2-Dibrom-1-phenylethan in Ethanol mit 2n KOH gemischt und 10 Minuten auf 55°C erwärmt. Nach Aufarbeitung und Destillation wurden 2.74 g 2a (15 mmol, 45% d.Th.) vom Sdp. 105 - 106°C/36 Torr erhalten (Lit.⁷³: 79% d. Th. vom Sdp. 105 - 110°C/37 Torr). Das erhaltene Material war zu etwa 10mol-% mit dem E- β -Isomeren verunreinigt. Ein erheblicher Anteil des Produktes verblieb im Destillationsrückstand. Die Verbindung ist bei Normaldruck nicht unzersetzt destillierbar⁶⁶.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.43 und 7.15 (je mc, arom. H), 5.95 (d, J = 1.5 Hz, 1 olefin. H), 5.63 (d, J = 1.5 Hz, 1 olefin. H); β -Isomeres: 6.97 und 6.57 (je d, J = 14 Hz, 2 olefin. H).

Enthalogenierung von 1,1,2-Tribrom-1-phenylethan

Ca. 1 g (ca. 3 mmol) 1,1,2-Tribrom-1-phenylethan wurden in 10 ml Ethanol gelöst, mit einer Spatelspitze Zinkstaub und einigen CuJ-Kristallen versetzt (vgl. Lit.⁷⁴). Nach gründlichem Suspendieren wurde 10 Minuten am Dampfbad erhitzt, abfiltriert, mit Wasser verdünnt und ausgeethert. Nach Trocknen über CaCl₂ und Abziehen des Lösungsmittels bestand der Rückstand nur noch aus α -Bromstyrol. Die Reaktion war quantitativ.

6.3.1. Vorschrift zur Darstellung von Vinylchloriden aus Ketonen mit PCl₅

250 g PCl₅ (1.2 mol) wurden in 120 ml niedrigsiedendem Petrolether suspendiert und zum Sieden ernitzt. Innerhalb von 1.5-2 Stunden wurden 1.0 mol Keton in 150 ml Petrolether unter Rühren zugetropft und anschließend noch 1.5-2 Stunden unter Rückfluß gehalten. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel und POCl₃ weitgehend abgezogen (Vorsicht bei flüchtigen Vinylbromiden!), der Rückstand vorsichtig mit ca. 650 g Eis hydrolysiert und mit ca. 500 ml gesättigter NaHCO₃-Lösung und 100 ml 2n NaOH neutralisiert. Die organische Phase wurde abgetrennt und mit 100 ml Wasser gewaschen, die wässrige Phase 4 mal mit je 200 ml Ether ex-

trahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet, einrotiert und der Rückstand an einer 40 cm langen Vigreux-Kolonne destilliert.

α -Chlorstyrol (9a)

Man arbeitete nach vorstehender Vorschrift, setzte jedoch PCl_5 und Acetophenon in Literaturanalogie⁷⁵ äquimolar ein (166 mmol bzw. 34.57 g PCl_5 in 75 ml Petrolether und 20 g Acetophenon in 30 ml Petrolether). Bei der fraktionierten Destillation wurde kein befriedigender Reinigungseffekt erzielt; mit steigendem Siedepunkt (kontinuierlicher Anstieg von 68–84°C/12 Torr) reicherte sich nicht umgesetztes Acetophenon an, in der Fraktion von 68–68.5°C/12 Torr war auch wenig ω -Chloracetophenon enthalten (Literatur-Sdp. von 9a: 64°C/9 Torr⁷⁵, 83.5–84°C/22 Torr²³⁵). Es wurden insgesamt 12.9 g einer Mischung erhalten, die zu ca. 35–40% aus nicht umgesetztem Acetophenon bestand.

$^1\text{H-NMR}$ (ohne Lsgm.) δ = 7.43, 7.15 (jeweils m, arom.H), 5.55 (d, $J=2\text{Hz}$, 1 olefin.H), 5.33 (d, $J=2\text{Hz}$, 1 olefin.H).

2,4,6-Trimethyl- α -chlorstyrol (9b)

Nach vorstehender Vorschrift, jedoch PCl_5 und 2,4,6-Trimethylacetophenon in Literaturanalogie⁷⁵ äquimolar (64.18 g PCl_5 (308.0 mmol) in 32 ml Petrolether und 50.00 g Keton (308.0 mmol) in 75 ml Petrolether). Auch hier reicherten sich bei der fraktionierten Destillation mit steigendem Siedepunkt Verunreinigungen (nicht umgesetztes Keton und Chlorketon) an.

Sdp. 103 – 108°C/12 Torr.

Ausbeute 32.49 g (175.6 mmol, 57% d.Th.; Lit.-Ausbeute: mit PCl_5 ⁸⁹ 50% d.Th. und 19% ω -Chlor-trimethylacetophenon; mit 2,2,2-Trichlorbenzo-(1,3,2)-dioxaphosphol 71% d.Th. ohne Chlorketon¹⁰²: Sdp. 97 – 100°C/14 Torr)

$^1\text{H-NMR}$ (ohne Lsgm.): δ = 6.63 (breites s, arom.H), 5.49 (1 olefin.H), 4.96 (1 olefin.H), 2.23 (s, 6 H, o- CH_3), 2.13 (s, 3 H, p- CH_3). In DMSO ist die geminale Kopplung der olefin. Protonen (1.3 Hz) sichtbar!

Der Rückstand enthielt kaum mehr Produkt und bestand aus ω -Chlorketon und Keton. Das ω -Chlorketon begann nach ca. 4 Wochen aus dem Rückstand langsam auszukristallisieren, es wurde nach 4 Monaten abgesaugt und aus 99%-igem Ethanol umkristallisiert: große farblose Blättchen vom Smp. 63–66°C (Lit.²³⁶: 68.5°C); Ausbeute 1.27 g (6.5 mmol, 2.1% d.Th. nach Reinigung).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 6.68$ (s, 2 arom. H), 4.16 (s, $-\text{CH}_2\text{Cl}$), 2.23 (s, 3H, p-CH_3), 2.14 (s, 6H, o-CH_3).

1-(1-Chlorvinyl)-naphthalin (9c)

Nach Literaturangaben^{2,3,7} wurden zu einer Suspension von 63.0 g PCl_5 (0.3 mol) in 80 ml absol. Benzol unter Eiskühlung 51.0 g 1-Acetylnaphthalin (0.3 mol) in 40 ml Benzol gegeben und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Nach Hydrolyse mit Eiswasser, Extraktion mit Ether und Trocknen der organischen Phasen über MgSO_4 wurden Ether und Benzol im Wasserstrahlvakuum abgezogen. Das Rohprodukt wurde wie in der Literatur ohne weitere Reinigung zur Darstellung des Alkins verwendet.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 8.03$ (mc, 1 arom. H), 7.55 (pseudo-d, $J \approx 7$ Hz, 2 arom. H), 7.25 (mc, 4 arom. H), 5.65 (s, 1 olefin. H), 5.35 (s, 1 olefin. H).

2-Chlor-3,3-dimethylbut-1-en (9d)

Darstellung nach allgemeiner Vorschrift mit 1.2 mol PCl_5 und 1.0 mol Pinakolon; Reinausbeute 55.5 g (468 mmol, 47% d.Th.), Sdp. $94-96^\circ\text{C}/715$ Torr (Lit.^{10,9}: 91% Rohprodukt, verunreinigt mit gem. Dichlorid und Chlorketon)

$^1\text{H-NMR}$ (ohne Lsgm.): $\delta = 5.09$ (d, $J = 1.5$ Hz, 1 olefin. H), 5.03 (d, $J = 1.5$ Hz, 1 olefin. H), 1.17 (s, 9 H, tert-Butyl).

Im Destillationsrückstand war kaum mehr Produkt vorhanden, dafür aber Pinakolon und α -Chlorpinakolon.

6.3.2. Allgemeine Vorschrift zur HCl-Eliminierung aus Chlorvinylverbindungen

Das Chlorolefin wurde in wasserfreiem DMSO gelöst (ca. 3 ml für 1 g Olefin) und unter Rühren portionsweise mit 2.0 Äquivalenten NaH versetzt. Es wurde über Nacht unter Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemperatur gerührt, Ether zugegeben (1-2 ml/mmol Olefin) und vorsichtig mit verdünnter HCl angesäuert (2 ml/mmol Olefin). Die organische Phase wurde abgetrennt und die wäßrige noch 4 mal mit Ether extrahiert (4 mal ca. 1 ml/mmol). Die vereinigten Etherphasen wurden noch einmal mit H_2O gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde destilliert.

1-Ethynyl-2,4,6-trimethylbenzol (10b)

Nach obiger Vorschrift wurden aus 5.00 g 2,4,6-Trimethyl- α -chlorstyrol **9b** (27.7 mmol) 2.30 g Alkin **10b** (16.0 mmol, 58 % d. Th.) vom Sdp. 86-87°C/12 Torr erhalten (Lit.^{8 1}: 82°C/12 Torr).

¹H-NMR (CCl₄): δ = 6.75 (s, 2 arom. H), 3.35 (s, $\equiv$ CH), 2.38 (s, 6H, o-CH₃), 2.23 (s, 3H, p-CH₃).

Der Destillationsrückstand (ca. 1 ml) bestand hauptsächlich aus DMSO neben viel Produkt und wenig Edukt.

Ein zweiter Ansatz mit 129 mmol Chlorolefin **9b** lieferte eine Rohausbeute von 97% d.Th.; dieses Präparat wurde ohne weitere Destillation für die HBr-Addition zur Darstellung des 2,4,6-Trimethyl- α -bromstyrols **2f** verwendet.

In der Literatur^{8 0} wurde die Verbindung **10b** zwar zur Darstellung des Bromolefins **2f** benutzt, dabei jedoch auf eine Quelle verwiesen^{2 3 8}, die lediglich eine Analogvorschrift enthält.

1-Ethynylnaphthalin (10c)

Nach obiger Vorschrift wurde rohes Chlorvinylnaphthalin **9c** aus 300 mmol Acetylnaphthalin (s. oben) umgesetzt. Bei der Destillation unter Normaldruck polymerisierte der größte Teil (Ausbeute an **10c** 1.3 g, 8.6 mmol, 3% d.Th. über 2 Stufen).

Sdp. 130 - 133°C/15 Torr (Lit.^{2 3 7}: 118 - 120°C/8 Torr).

Das ¹H-NMR steht in Übereinstimmung mit der Literatur^{2 3 7}.

3,3-Dimethylbutin (10d)

Wegen der Flüchtigkeit des Produktes wurden nach allgemeiner Vorschrift in einer Destillationsapparatur zur heftig gerührten Mischung aus 60.8 g (510.0 mmol) Chlorolefin **9d** und 150 ml absol. DMSO (2 Phasen!) portionsweise 1.02 mol (2.45 g) Natriumhydrid eingetragen. Unter vorsichtigem (!) Erwärmen wurde das Produkt langsam in eine Trockeneis-gekühlte Vorlage destilliert: Ausbeute 27.0 g (328.4 mmol, 64.4% d.Th.). Im Rückstand konnte kein Chlorolefin mehr gefunden werden.

Bartlett und Rosen^{1 0 9} fanden nach Einwirkung von KOH auf das Chlorolefin bei 200°C über 5 Stunden im geschlossenen Rohr 80.5% d.Th., Collier und Macom-

ber¹⁰⁵ 95% d.Th. nach HBr-Eliminierung aus 1,2-Dibrom-3,3-dimethylbutan (hergestellt aus 3,3-Dimethylbuten und Br₂) mit KOtBu in DMSO.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.89 (s, $\equiv$ CH), 1.20 (s, tert-Butyl);

Durch Zugabe von Brom (Entfärbung) zur NMR-Probe bildete sich 1,2-Dibrom-3,3-dimethylbuten:

¹H-NMR (CCl₄): δ = 6.53 (s, =CHBr), 1.40 (s, tert-Butyl); das 2. Isomere ist vermutlich bei 6.63 und 1.50 ppm zu finden.

6.3.3. Synthese von Bromolefinen durch HBr-Addition an Alkine

α -Brom-2,4,6-trimethylstyrol (2f)

Nach einer allgemeinen Vorschrift¹⁶ wurde das Alkin 10b in NaBr-gesättigtem Eisessig mit 47%-iger HBr umgesetzt. Rohausbeute ohne Destillation 84-87% d.Th. in bereits relativ hoher Reinheit. Nach Vakuumdestillation bei 108.5-111°C/12 Torr (Lit.⁸⁰: 44°C/0.05 Torr) wurden 53% 2f erhalten, verunreinigt mit etwas 1,1-Dibromid (δ = 2.12).

¹H-NMR (CCl₄): δ = 6.73 (s, 2 arom. H), 5.83 (d, J=1.2 Hz, 1 olefin. H), 5.54 (d, J=1.2 Hz, 1 olefin. H); 2.25 (s, 2 o-CH₃), 2.20 (s, p-CH₃).

1-(1-Bromvinyl)naphthalin (2m)

Nach einer allgemeinen Vorschrift¹⁶ wurden 0.95 g (6,2 mmol) 1-Ethinylnaphthalin 10c in NaBr-gesättigtem Eisessig mit 47%-iger HBr umgesetzt. Die Mikrodestillation bei 12 Torr und 163°C Badtemperatur lieferte 0.99 g einer Mischung aus 2m und 1-Acetylnaphthalin 1m. Der Anteil an Acetylnaphthalin betrug vor und nach der Destillation unverändert 32mol-%.

Das Produkt wurde auch mit 2,2,2-Tribrombenzo-{1,3,2}-dioxaphosphol 15 aus 1-Acetylnaphthalin hergestellt. Eine Beschreibung dieser Synthese sowie die genaue Beschreibung des noch unbekannten Produktes folgen an späterer Stelle.

2-Brom-3,3-dimethylbuten (2q)

Wegen der leichten Flüchtigkeit von Edukt und Produkt wurde das Literaturverfahren¹⁶ etwas modifiziert.

27.0 g (329 mmol) 3,3-Dimethylbutin 10d wurden mit 530 ml NaBr-gesättigtem Eisessig und 160 ml (980 mmol) 47%-iger HBr vermischt, 17 Stunden mit aufgesetztem Trockeneiskühler bei Raumtemperatur aufbewahrt und anschließend 2 Stunden mit 70°C Badtemperatur erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde mit 500 ml H₂O verdünnt und 5 mal mit je 200 ml Ether extrahiert, die vereinigten Etherphasen 4 mal mit je 250 ml 2n NaOH und 1 mal mit 100 ml H₂O gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und der Ether bei Normaldruck abdestilliert. Bei erneuter Destillation unter 75 Torr (Manostat) gingen bis 47°C noch 0.5 g Ether über, danach 7.15 g (43.8 mmol, 13% d.Th.) 2-Brom-3,3-dimethylbuten 2q vom Sdp. 47-50°C/75 Torr (Lit.⁵⁰: 60°C/100 Torr), verunreinigt mit 33mol-% Pinakolon 1q.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.52 (d, J=2 Hz, 1 olefin. H), 5.32 (d, J=2 Hz, 1 olefin. H), 1.18 (s, tert-Butyl).

Aufgrund der niedrigen Ausbeute wurde vermutet, daß der größte Teil des Produktes mit dem Ether entfernt worden war, was sich bei erneuter Destillation des Ethers bestätigte. Leider ließ sich das Produkt dadurch nur anreichern, aber nicht rein erhalten.

6.4. Synthese von Bromolefinen aus Ketonen mit Tribromphosphol 15

Absolutieren von Chloroform

Zur Herstellung von 2,2,2-Tribrombenzo-{1,3,2}-dioxaphosphol 15 und zur Umsetzung mit Sauerstoff-funktionellen Verbindungen wurde absol. Chloroform benötigt: Techn. Chloroform (90%lg) wurde durch zweimaliges intensives Schütteln mit je dem halben Volumen Wasser von Ethanol befreit und über CaCl₂ getrocknet. Anschließend wurde unter Argon destilliert oder besser über basisches Aluminiumoxid (Akt. I) filtriert. Das so erhaltene Chloroform hat einen Alkoholgehalt von 0.005-0.01%²³⁹. Die Filtration über Al₂O₃ ist vorzuziehen, da hierbei auch Spuren freier Säure entfernt werden und eine Zersetzung an heißen Oberflächen vermieden wird. Stabilisatorfreies Chloroform wurde in braunen, luftdichtschließenden Flaschen (z.B. Aldrich Sure-Seal®-Flaschen) im Dunklen unter Argon aufbewahrt.

Durch Trocknen über CaCl₂²⁴⁰ allein ließ sich der Alkohol nicht entfernen.

2-Brombenzo-{1,3,2}-dioxaphosphol (14)

110.60 g (1.0 mol) Brenzkatechin wurden unter Schutzgas in einem 500-ml-Kolben mit KPG-Rührer und Rückflußkühler mit 100 ml (1.05 mol) 98%-igem PBr_3 vermischt und die Reaktion mit 0.9 ml (0.05 mol) H_2O gestartet^{90,202}, worauf sich HBr entwickelte. Nach Abklingen der zunächst heftigen Reaktion wurde die anfangs breiige, schwarzviolette Masse 5 Stunden im Ölbad auf 100°C (Kontaktthermometer) erhitzt und anschließend im Vakuum an einer 15 cm langen Vigreux-Kolonne destilliert. Die Substanz wurde unter Schutzgas im Dunklen aufbewahrt.

Ausbeute 181.2 g (0.827 mol, 83% d.Th.; Lit.⁹⁰ 88% d.Th. mit 1.2 Äquiv. PBr_3).

Sdp. 99-102°C/10 Torr (Lit.⁹⁰ 105-106°C/13 Torr).

Die Dichte wurde zu 1.77 - 1.78 g/ml bestimmt (keine Literaturangaben).

¹H-NMR (CCl_4): δ = 6.92 (mc eines AA'BB'-Systems, arom. H).

³¹P-NMR (CDCl_3 , Standard Orthophosphorsäure): δ = 195.4 (Lit.⁹³: 195.6±2), unreinigt mit ca. 1.5% PBr_3 (δ = 227.7, Lit.⁹⁴: 227).

Nach zweifacher Destillation kristallisierte das Produkt in großen farblosen Tafeln vom Fp. 28 - 32°C.

Das Produkt ist hygroskopisch. Bei längerem Stehen sowie beim Erhitzen tritt autokatalytische Selbstkondensation unter HBr -Entwicklung ein. Die Destillation ist deshalb zügig durchzuführen; übermäßiges Erhitzen ist dabei zu vermeiden.

2,2,2-Tribrombenzo-{1,3,2}-dioxaphosphol⁹⁰ (15)

Das Monobromid 14 wird unter Schutzgas im doppeltem Volumen absol., alkoholfreiem CHCl_3 unter Eiskühlung tropfenweise mit der äquimolaren Menge Brom versetzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels bei max. 40°C erhält man 15 als orange, sehr hygroskopische Masse.

Allgemeine Vorschrift zur Synthese von Bromolefinen aus enolisierbaren Ketonen mittels Tribromphosphol

In einem Dreihalskolben mit Schutzgasanschluß und Rückflußkühler (mit aufgesetztem CaCl_2 -Trockenrohr) wurden 32.8 g (18.5 ml, 150 mmol) Monobromphosphol 14 mit 35 ml absol. ethanolfreiem CHCl_3 vermischt, unter Rühren und Eiskühlung tropfenweise mit 6.6 ml (20.8 g, 130 mmol) Brom versetzt und eine Stunde bei Raumtemperatur gehalten. Unter erneuter Eiskühlung wurden 100 mmol Keton zu-

getropft, 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend bis zum vollständigen Umsatz zum Sieden erhitzt. Der bei der Reaktion freiwerdende HBr wurde kontinuierlich durch einen Inertgasstrom aus dem System ausgetrieben. Durch gelegentliche Kontroll-NMR-Spektren der Reaktionslösung ließ sich der Abschluß der Reaktion erkennen. Die abgekühlte Reaktionsmischung wurde mit 50 ml CH_2Cl_2 verdünnt, langsam unter Rühren in eisgekühlte 2n Soda-Lösung eingegossen, bis zur Beendigung der CO_2 -Entwicklung gerührt und dann sofort in einen ausreichend dimensionierten Scheidetrichter übergeführt. Durch unverzügliche Trennung der Phasen vermied man eine mögliche Solvolyse des Produktes. Die wäßrige Phase wurde noch 2 mal mit je 150 ml CH_2Cl_2 extrahiert und die vereinigten organischen Phasen zur Abtrennung von Brenzkatechin noch 2 mal mit je 50 ml 2n NaOH gewaschen. Nach Trocknen über Na_2SO_4 und Abziehen des Lösungsmittels (Vorsicht bei flüchtigen Bromiden) konnte evtl. vorhandenes α -Bromketon durch Filtration über basischem Al_2O_3 (Elutionsmittel Petrolether) entfernt werden.

Enthielt das Rohmaterial noch größere Mengen geminales Dibromid, so ließ sich dieses durch 3-6stündiges Erhitzen des gesamten Materials im doppelten Volumen wasserfreien Dimethylformamids (DMF) auf 120°C in das gewünschte Vinylbromid überführen. Zur Aufarbeitung wurde mit dem doppelten Volumen Ether verdünnt und 3-5 mal mit dem gleichen Volumen Wasser ausgeschüttelt, getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen.

Anschließend wurden flüssige Vinylbromide destilliert, feste aus Hexan oder Petrolether umkristallisiert. Die meisten der erhaltenen Bromolefine erwiesen sich sogar unter Lichtausschluß in Gegenwart von Luftsauerstoff als relativ unbeständig und färbten sich innerhalb kurzer Zeit durch Oxidationsprodukte schwarz. Besonders empfindlich war das Bromcyclopenten **2w**, das sich innerhalb weniger Wochen vollständig zu undefinierten Verbindungen zersetzte. Aufgrund dieser Erfahrung empfiehlt es sich, alle Vinylbromide in lichtgeschützten Gefäßen unter Inertgas aufzubewahren.

1-Brom-1-phenylethen (2a)

Nach der allgemeinen Vorschrift auf Seite 144 wurden 12.02 g (100 mmol, 11.7 ml) Acetophenon umgesetzt (ca. 5 Stunden Rückfluß). Erhitzen in DMF erwies sich als überflüssig.

Ausbeute 15.85 g (89 mmol, 89% d.Th.; Lit.-Ausb. s. Kapitel 2.4.).

Sdp. $90-92^\circ\text{C}/14$ Torr (Lit.⁹⁷ $71^\circ\text{C}/7-8$ Torr).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 7.43 (mc, 2 arom. H), 7.20 (mc, 3 arom. H), 5.98 (d, $J=1.9$ Hz, 1 olefin. H), 5.65 (d, $J=1.9$ Hz, 1 olefin. H). - 1,1-Dibrom-1-phenyl-ethan: δ = 2.83; α -Bromketon: δ = 4.36.

Das Produkt enthielt 5.7 mol-% Acetophenon.

1-Brom-1-(2-methylphenyl)-ethen (2b)

Nach der allgemeinen Vorschrift auf Seite 144 wurden 6.86 g (51 mmol) 2-Methylacetophenon umgesetzt (ca. 6 Stunden Rückfluß). Erhitzen in DMF erwies sich als überflüssig.

Ausbeute 7.95 g (40 mmol, 79% d.Th.; Lit.-Ausb.: 44%⁴¹, s. Tabelle 2.2).

Sdp. 84-87°C/10 Torr (Lit.⁴¹ 85°C/12 Torr)

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 7.05 (s, 4 arom. H), 5.74 (d, $J<1$ Hz, 1 olefin. H), 5.58 (d, $J<1$ Hz, 1 olefin. H), 2.32 (s, CH_3). - α -Bromketon: δ = 4.27.

1-Brom-1-(4-methylphenyl)-ethen (2c)

Nach der allgemeinen Vorschrift auf Seite 144 wurden 13.4 g (100 mmol, 13.4 ml) 4-Methylacetophenon umgesetzt (7 Stunden Rückfluß). Erhitzen in DMF erwies sich als überflüssig. In der Original-Lösung war das Keton allenfalls noch in Spuren vorhanden. Nach Hydrolyse mit 2n Soda-Lösung, Standard-Aufarbeitung und Destillation bestand das Präparat zu etwa 10mol-% aus Keton. Eine Trennung von Vinylbromid und Keton war durch Destillation nicht möglich, wohl aber durch Chromatographie an basischem Al_2O_3 ¹⁶, was jedoch nur probeweise in einem weiteren Versuch durchgeführt wurde, da bei der Herstellung von 2c mit Dibrommethoxymethan (s. Kapitel 6.6.) diese Hydrolyse unterblieb.

Ausbeute 13.81 g (unrein)

Sdp. 104-113°C/17 Torr (Lit.⁸⁰ 49°C/0.05 Torr)

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 7.65 (d, $J=8$ Hz, 2 arom. H des Ketons), 7.29 (d, $J=8$ Hz, 2 arom. H des Vinylbromids), 6.96 (d, $J=8$ Hz, 2 arom. H des Vinylbromids), 5.90 (d, $J=1.8$ Hz, 1 olefin. H), 5.55 (d, $J=1.8$ Hz, 1 olefin. H), 2.40 (s, $-\text{CO}-\text{CH}_3$, Keton), 2.28 (s, CH_3 Keton und Vinylbromid).

Eine Wiederholung im 50-mmol-Masstab und Hydrolyse mit 2n NaOH führte zum gleichen Ergebnis; s. jedoch Kapitel 6.6..

1-Brom-1-(2,6-dimethylphenyl)-ethen (2d)

Nach der allgemeinen Vorschrift auf Seite 144 wurden 7.65 g (52 mmol) 2,6-Dimethylacetophenon umgesetzt (4 Stunden Rückfluß). Erhitzen in DMF erwies sich als überflüssig.

Ausbeute 6.6 g (60 mmol, 60% d.Th.; Lit.-Ausb. <95%^{4,104}, s. jedoch Tabelle 2.2!).

Sdp. 97.5-99°C/11 Torr (der Literatur-Sdp.^{4,1} von 44-45°C/150 Torr kann nicht stimmen!)

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.00 (mc, 3 arom.H), 5.85 (d, J=1.6 Hz, 1 olefin.H), 5.58 (d, J=1.6 Hz, 1 olefin.H), 2.33 (s, 2 CH₃). - In CCl₄ ²J=1.0 Hz, Lit.^{4,1}: 1.6 Hz.

1-Brom-1-(3,5-dimethylphenyl)-ethen (2e)

Nach der allgemeinen Vorschrift auf Seite 144 wurden 6.14 g (41 mmol) 3,5-Dimethylacetophenon umgesetzt (3 Stunden Rückfluß). 1,1-Dibrom-1-(3,5-dimethylphenyl)-ethan (δ = 2.26) wurde durch 3stündiges Erwärmen des Rohprodukts in DMF auf 120°C in das Vinylbromid übergeführt. Das Produkt ließ sich durch Destillation nur unter Verlusten reinigen. Es war durch eine Spur Nitril 4b aus dem Edukt verunreinigt.

Ausbeute 2.45 g (12 mmol, 28% d.Th.; Lit.-Ausbeute s. Tabelle 2.2).

Sdp. 111-116°C/12 Torr (Lit.¹⁰⁴: keine Angaben).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.13 (s, 2 ortho-H), 6.85 (s, para-H), 5.98 (d, J=1.8 Hz, 1 olefin.H), 5.63 (d, J=1.8 Hz, 1 olefin.H), 2.23 (s, 2 meta-CH₃; die CH₃-Gruppen der Verunreinigungen erscheinen als kleine Schulter). - α -Bromketon: δ ca. 4.5 ppm. Die chemischen Verschiebungen in CCl₄¹⁰⁴ sind sehr ähnlich, ²J der olefinischen Protonen dort 1 Hz.

IR (Film): 3010 (aromat. CH), 2917 (aliphat. CH), 2864, 2232 (Nitril), 1601 (C=C-Aryl), 1457, 1288, 1174, 1091, 885 und 852 (1,3,5-tri-substituierter Aromat), 713 cm⁻¹.

UV (Cyclohexan): λ_{max} = 254 nm (lg ϵ = 3.860)

1-Brom-1-(2,4,6-trimethylphenyl)-ethen (2f)

Abweichend von der oben angegebenen Vorschrift wurde nach der Zugabe von 48 g (300 mmol) Keton nicht erhitzt, sondern der Ansatz 5 Tage im Dunklen bei Raumtemperatur stehen gelassen (die Reaktion war jedoch bereits nach einem Tag abgeschlossen!). Zur Aufarbeitung wurde zunächst versucht, das gebildete Brenzcatechinphosphoroxibromid **16** destillativ zu entfernen, was jedoch wegen der geringen Siedepunktdifferenz zum gewünschten Produkt nicht gelang. Nach Hydrolyse mit 2n NaOH und Aufarbeitung wie oben beschrieben, jedoch ohne Erwärmen in DMF wurden nach abschließender Destillation 53.6 g **2f** (251 mmol, 84% d.Th.) erhalten (zur Lit.-Ausbeute vgl. Tabelle 2.2).

Sdp. 109-114°C/16 Torr (Lit.⁸⁰ 44°C/0.05 Torr)

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.71 (breites s, 2 arom.H), 5.81 (d, J=1.4 Hz, 1 olefin.H), 5.53 (d, J=1.4 Hz, 1 olefin.H), 2.27 (s, 2 o-CH₃), 2.18 (s, p-CH₃). Lit.⁸⁰: ²J=2 Hz.

1-Brom-1-(3-trifluormethyl-phenyl)-ethen (2g)

Nach der allgemeinen Vorschrift auf Seite 144 wurden 6.3 g (33 mmol, 5.0 ml) 3-Trifluormethylacetophenon (**1g**) umgesetzt. Trotz der selbst unter Eiskühlung heftigen HBr-Entwicklung fand man auch nach 3stdg. Rückflußkochen neben dem Bromolefin noch das 1,1-Dibromethan-Derivat (δ = 2.91 ppm). Die Verbindung **2g** ist nicht literaturbekannt. Zur Umwandlung des Dibromids in **2g** wurde zunächst eine Teilmenge des Rohprodukts entnommen und 6 Stunden im doppelten Volumen absol. DMF auf 120°C erwärmt. Da danach das Dibromid nur noch in Spuren vorhanden war, wurde das gewonnene Vinylbromid mit dem Restansatz wieder vereinigt und erneut 8 Stunden in DMF erwärmt. Die weitere Aufarbeitung folgte der allgemeinen Vorschrift.

Ausbeute 2.65 g (11 mmol, 32% d.Th.).

Sdp. 82-84°C/10 Torr.

Ein 2. Ansatz mit 29 mmol Keton (ohne DMF-Behandlung) lieferte nach Mikrodestillation und erneuter Fraktionierung des erhaltenen Produktes mit einer Mikrosplitrohrkolonne 0.737 g (2.9 mmol, 10% d.Th.) analysenreines **2g** vom Siedepunkt 83.0-83.5°C/10 Torr.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.76 (verbr. s, 1 arom.H), 7.46 (mc, 3 arom.H), 6.11 (d, J=2.2 Hz, 1 olefin.H), 5.79 (d, J=2.2 Hz, 1 olefin.H).

IR (Film): 1624, 1608, 1487, 1437, 1330, 1207, 1168, 1130, 1076, 897, 803, 704, 670 cm^{-1} .

$n_D^{20} = 1.5067$.

$\text{C}_9\text{H}_6\text{BrF}_3$ (251.044): Ber. C 43.06 H 2.41

Gef. C 43.31 H 2.41

1-Brom-1-(4-biphenyl)-ethen (2h)

Nach der allgemeinen Vorschrift auf Seite 144 wurden 19.6 g (100 mmol) 4-Phenylacetophenon (in ethanolfreiem CHCl_3 gelöst zugegeben) umgesetzt. Die HBr-Eliminierung erfolgte durch Erhitzen der Reaktionslösung. Das bisher nicht literaturbekannte Produkt erstarrte und wurde wie üblich aufgearbeitet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde aus Petrolether umkristallisiert, wobei eine mikrokristalline, an Luft zersetzliche Masse erhalten wurde.

Ausbeute 19.6 g (76 mmol, 76% d.Th.).

Nach erneuter Umkristallisation aus Methanol sowie aus 99%-igem Ethanol und dreimaliger Sublimation bei $60^\circ\text{C}/0.3$ Torr wies das erhaltene Material einen Schmp. von $106.5\text{--}107.5^\circ\text{C}$ auf.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 7.45$ (schmales m, 5 arom.H), 7.33 (mc, 4 arom.H), 6.03 (d, $J=1.9$ Hz, 1 olefin.H), 5.68 (d, $J=1.9$ Hz, 1 olefin.H).

IR (KBr): 3032, 1603, 1485, 1404, 1281, 1198, 1006, 842, 767, 748, 731, 694 cm^{-1} ; ein schwaches Signal bei 1697 cm^{-1} stammt von einer Spur Keton.

UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 276\text{ nm}$ ($\lg \epsilon = 4.627$)

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{Br}$ (259.145): Ber. C 64.88 H 4.28

Gef. C 64.33 H 4.41

E/Z-1-Brom-1-(2,4,6-trimethylphenyl)-prop-1-en (2i)

Nach der allgemeinen Vorschrift auf Seite 144 wurden 17.62 g (100 mmol, 18.6 ml) 2,4,6-Trimethylpropiophenon umgesetzt. Die HBr-Eliminierung erfolgte durch Erhitzen der Reaktionslösung über Nacht. Bei der Aufarbeitung wurde mit Sodalösung hydrolysiert; die Abtrennung des Brenzkatechins durch Ausschütteln mit 2n NaOH erfolgte bei diesem Produkt erst, als es bei der Destillation in der 1. Fraktion auskristallisierte und erkannt wurde. Die Verbindung 2i ist nicht litera-

turbekannt und war in zwei unabhängig erhaltenen Rohprodukten jedesmal von ca. 60% 1-(2,4,6-Trimethylphenyl)-2-brompropan-1-on begleitet. Nach der ersten Destillation wurden 17.90 g eines mit Bromketon verunreinigten Gemisches des E- und des Z-1-Brom-1-(2,4,6-trimethylphenyl)-prop-1-ens **2i** erhalten, aus dem bei Redestillation an einer Mikrosäulrohrkolonne bei 146-152°C/10 Torr 2.95 g (11.6 mmol, 12% d.Th.; bei Raumtemperatur flüssig) 1-(2,4,6-Trimethylphenyl)-2-brompropan-1-on abgetrennt wurden. Die Ausbeute an Bromolefin **2i** (E/Z-Verhältnis 38/62; das E-Isomere reichert sich mit steigendem Sdp. etwas an) betrug demnach 14.95 g (62 mmol, 62% d.Th.). Es gelang trotz mehrfacher Destillation an der Mikrosäulrohrkolonne nicht, **2i** analysenrein zu erhalten.

Sdp. 120-121°C/10 Torr.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 6.80 (s, 3 arom. H), 6.20 (q, $J=7.0$ Hz, olefin. H der Z-Verb.), 5.70 (q, $J=6.5$ Hz, olefin. H der E-Verb.), 2.23 (s, Mesityl- CH_3), 1.88 (d, $J=6.5$ Hz, CH_3 der E-Verb.), 1.35 (d, $J=7.0$ Hz, CH_3 der Z-Verb.). Die E/Z-Zuweisung erfolgte durch Inkrementrechnung^{111,129} für die olefin. Protonen (ber.¹¹¹: Z: 6.64 ppm, E: 6.02 ppm).

IR (Film): 2972, 2917, 2856, 1610, 1437 (breit), 1376, 852, 819 cm^{-1} .

UV (Cyclohexan): λ_{max} = 234 nm ($\lg \epsilon$ = 3.970).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{Br}$ (239.15): Ber. C 60.27 H 6.32

Gef. C 61.39 H 6.26

1-(2,4,6-Trimethylphenyl)-2-brompropan-1-on:

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 6.73 (s, 2 arom.H), 4.71 (q, $J=6.8$ Hz, tert.H), 2.22 (s, p- CH_3), 2.18 (s, 2 o- CH_3), 1.78 (d, $J=6.8$ Hz, 1 CH_3).

IR (Film): 2973, 2921, 2858, 1700, 1610, 1442, 1376, 1325, 1227, 1152, 925, 852, 642, 601 cm^{-1} .

1-Brom-2-methyl-1-phenylprop-1-en (**2j**)

Nach der allgemeinen Vorschrift auf Seite 144 wurden 15.5 g (100 mmol) Isobutyrophenon umgesetzt. Die Reaktion war nach 5stündigem Rückflußkochen beendet, wobei das gewünschte Bromolefin **2j** mit der äquivalenten Menge des 1,1-Dibromids verunreinigt war, das sich auch nach 12stündigem Erhitzen noch nicht vollständig in **2j** umgewandelt hatte.

1,1-Dibrom-2-methyl-1-phenylpropan: $^1\text{H-NMR}$ (CHCl_3): δ = 2.62 (sept., $J=7$ Hz, tert. H), 1.08 (d, $J=7$ Hz, 2 CH_3).

Nach der üblichen Aufarbeitung und 3stündigem Erwärmen in wasserfreiem DMF (s. oben) wurden nach Destillation 18.72 g (88.7 mmol, 89% d.Th.) des Bromolefins 2j vom Sdp. 100-105°C/11 Torr erhalten (Lit.¹⁶ 49% d.Th. in 3 Stufen aus Isobutyrophenon, 110-111°C/14 Torr).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7.23 (s, arom.H), 2.03 (s, CH_3), 1.68 (s, CH_3).

E/Z-1-Brom-1-phenylbut-1-en (2l)

Nach der allgemeinen Vorschrift auf Seite 144 wurden 7.41 g (50 mmol, 7.26 ml) Butyrophenon umgesetzt. Das bei Raumtemperatur zunächst überwiegend gebildete 1,1-Dibrom-1-phenylbutan (t bei δ = 4.85 für CH_2 -2) wandelte sich im Laufe einiger Tage in 2l um. Die HBr-Eliminierung erfolgte durch 7stündiges Erhitzen der Reaktionslösung. Es war kein Bromketon entstanden.

Ausbeute 6.90 g (33 mmol, 65% d.Th.) eines Gemisches von 91% Z- und 9% E-Isomerem. Im Gleichgewicht sollten 86.24% Z-2l und 13.76% E-2l vorliegen¹¹⁰. Zur Lit.-Ausbeute¹³ (69%) vgl. Tabelle 2.2.

Sdp. 110-118°C/10 Torr (Lit.¹³ keine Angaben).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 7.38 (mc, 2 arom.H), 7.17 (mc, 3 arom.H), 6.08 (t, $J=6.8$ Hz, 1 olefin.H; beide Isomere), 2.33 (pseudo-quint., $J=7.3$ Hz, CH_2 des Z-Isomeren), 1.98 (pseudo-quint., $J=7.5$ Hz, CH_2 des E-Isomeren), 1.05 (t, $J=7.5$ Hz, CH_3 , beide Isomere); zur Zuordnung vgl. Lit.¹³.

$^1\text{H-NMR}$ (Benzol): δ = 5.88 (t, $J=7$ Hz, 1 olefin.H, Z), 2.22 (pseudo-quint., $J=7.5$ Hz, CH_2 des Z-Isomeren), 1.74 (pseudo-quint., $J=7.0$ Hz, CH_2 des E-Isomeren), 0.89 (t, $J=7.5$ Hz, CH_3 des Z-Isomeren), 0.67 (t, $J=7.0$ Hz, CH_3 des E-Isomeren).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 139.8 (α -C, nicht aufgelöstes m), 132.9 (β -C, $^1J_{\text{CH}}=160$ Hz, $^3J_{\text{CH}}=6$ Hz), 128.0 (dm, $^1J_{\text{CH}}=160$ Hz, 2 meta-C und 1 para-C), 127.3 (dm, $^1J_{\text{CH}}=160$ Hz, 2 ortho-C), 124.6 (ipso-C), 25.9 (tm, $^1J_{\text{CH}}=130$ Hz, $^2J_{\text{CH}}=3$ Hz, CH_2 des Z-Isomeren), 24.3 (CH_2 , E-Isomeres), 13.9 ppm (CH_3 , E-Isomeres), 12.8 (qq, $^1J_{\text{CH}}=126$ Hz, $^2J_{\text{CH}}$ und $^3J_{\text{CH}}\approx 4$ Hz, CH_3 des Z-Isomeren); die Zuordnung der o-, m- und p-C-Atome ist unsicher. Da die CH_2 -Gruppe der E-Verbindung im $^{13}\text{C-NMR}$ hochfeldverschoben sein sollte, kann man dem Spektrum entnehmen, daß die Hauptkomponente Z-Konfiguration besitzt, was durch Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungen mit den Literaturangaben¹³ bestätigt wird.

Versuch der E/Z-Isomerisierung von E/Z-1-Brom-1-phenylbut-1-en 2l in Benzol

Zur Isomerisierung von **2l** zum Gleichgewichts-E/Z-Gemisch wurde eine Lösung aus 0.2 ml Bromolefin **2l** in 0.6 ml absol. Benzol und 0.02 ml TMS je zur Hälfte auf 2 NMR-Proben aufgeteilt. Eine Probe diente zum Vergleich, in die 2. wurden zusätzlich 0.020 ml Thiophenol als Katalysator gegeben. Die Referenz-Probe zeigte ein E/Z-Verhältnis von 9:91. Bereits nach 1.5 Stunden bei Raumtemperatur nach Zugabe von Thiophenol betrug das Verhältnis 12:88. Weitere 18 Stunden bei Raumtemperatur, 2-stündiges Bestrahlen bei 254 nm, Zugabe von etwas Azo-bis-isobutyronitril (AIBN, sofortige N₂-Entwicklung) und erneutes Bestrahlen führten im Rahmen der Meßgenauigkeit (NMR-Integration) zu keiner weiteren Veränderung. Der genaue Wert aus drei unabhängigen Messungen beträgt (12.1±0.2):(87.9±0.2) und wird als Gleichgewichts-Gemisch angesehen.

1-Brom-1-(1-naphthyl)-ethen (2m)

Nach der allgemeinen Vorschrift auf Seite 144 wurden 12.7 g (74.6 mmol) 1-Acetylnaphthalin umgesetzt. Erhitzen in DMF erwies sich als überflüssig: Nach ca. 2 Tagen bei Raumtemperatur und anschließendem 1.25stündigem Rückflußkochen war kein Dibromid nachweisbar; eine unmittelbar nach Mischen der Reagenzien gezogene ¹H-NMR-Probe der Reaktionslösung zeigte dagegen das Singulett der Dibromid-CH₃-Gruppe (δ = 3.13 ppm). Da die Reaktion irrtümlich in nicht-ethanolfreiem Chloroform durchgeführt wurde, erwies es sich als notwendig, das erhaltene Material erneut mit Tribromphosphor 15 umzusetzen. Nach Aufarbeitung und Destillation wurden 10.9 g **2m** (46.1 mmol, 62% d.Th.) erhalten. Die Verbindung ist nicht literaturbekannt. Die Redestillation in einer Mikrosäulrohrkolonne lieferte analysenreines Material mit einem Sdp. von 155.0–155.5°C/12 Torr.

$$n_D^{20} = 1.6553.$$

¹H-NMR (CCl₄): δ = 8.01 (pseudo-d, 1 arom.H), 7.53 und 7.20 (2 mc, 2 + 4 arom.H), 5.88 (d, J=1.5 Hz, 1 olefin.H), 5.70 (d, J=1.5 Hz, 1 olefin.H).

IR (Film): 3059, 3046, 1629, 1590, 1507, 1231, 1174, 1103, 901, 801, 775 cm⁻¹.

UV (Cyclohexan): $\lambda_{\max} = 287$ nm (lg ϵ = 3.991).

C₁₂H₉Br (233.107): Ber. C 61.83 H 3.89

Gef. C 62.14 H 4.13

E/Z-1-Brom-1-naphthyl-prop-1-en (2n)

Nach der allgemeinen Vorschrift auf Seite 144 wurden 20.4 g (110 mmol, 18.4 ml) 1-Propionynaphthalin umgesetzt. Die HBr-Eliminierung erfolgte durch 7.5stündiges Sieden der Reaktionslösung. Das nach der Aufarbeitung erhaltene Rohprodukt enthielt vermutlich noch Feuchtigkeitsspuren und hydrolysierte teilweise während der Vakuumdestillation bei 17 Torr zum Keton, welches durch Chromatographie an basischem Aluminiumoxid (Akt. I) mit Cyclohexan entfernt werden konnte. Nach Redestillation an einer Mikrosplattrohrkolonne bei 0.1 Torr wurden 9.1 g (36.3 mmol, 33% d.Th.) des bisher unbekannten 2n erhalten. Zur Analyse wurde das Produkt nochmals an der Mikrosplattrohrkolonne destilliert:

Sdp. 162-165°C/10 Torr, farblose Flüssigkeit; ein 2. Isomeres reicherte sich mit steigendem Siedepunkt an.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 8.00 (m, 1 arom.H), 7.65 (mc, 2 arom.H), 7.30 (mc, 4 arom.H), 6.36 (q, $J=7.0$ Hz, olefin.H des 1. Isomeren), 5.91 (q, $J=6.5$ Hz, olefin.H des 2. Isomeren), 1.93 (d, $J=6.5$ Hz, CH_3 des 2. Isomeren), 1.31 (d, $J=7.0$ Hz, CH_3 des 1. Isomeren).

IR (Film): 3059 (aromat.CH), 2914 (aliphat.CH), 1591 (aromat.CC), 1505, 1437, 1393, 1339, 1234, 1172, 1108, 957, 879, 800, 777, 628 (CBr) cm^{-1} .

UV (Cyclohexan): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 228 (4.761), 288 nm (0.914).

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{Br}$ (247.134): Ber. C: 63.18 H: 4.49

Gef. C: 63.23 H: 4.48

1-(9-Anthryl)-1-brom-ethen (2o)

Nach der allgemeinen Vorschrift auf Seite 144 wurden 24.5 g (100 mmol) 9-Acetylanthracen umgesetzt. Schon bei Raumtemperatur entstand 2o neben etwas Bromketon (s.u.) in wenigen Stunden; das Erhitzen in DMF erwies sich als überflüssig. Aus ungeklärten Ursachen erwies sich die eingesetzte Tribromphospholmenge als nicht ausreichend; die Reaktionsmischung wurde deshalb zu einer neu angesetzten Lösung des Phosphols gegeben. Nach Aufarbeitung wurde das Rohprodukt als rotbraunes Öl erhalten, das beim Stehen langsam erstarrte. Durch Waschen mit Methanol ließ sich diese Masse relativ gut reinigen:

Ausbeute 14.0 g (49 mmol, 49% d.Th.; zur Lit.-Ausbeute s. Tabelle 2.2)

Der Versuch, das Vinylbromid **2o** aus Methanol umzukristallisieren, lieferte lediglich 1.1 g großer dunkelroter Kristalle vom Schmp. 77-79°C (Lit.⁸⁸ 78-79°C). Der Rest fiel als amorphe Masse an und war teilweise zersetzt (s.u.).

¹H-NMR (CCl₄): δ = 8.29 (s, 10-H, in CDCl₃ bei 8.42 ppm), 8.20 (mc, 2 arom. H), 7.90 (mc, 2 arom. H), 7.38 (mc, 4 arom. H), 6.33 (d, J=1.0 Hz, 1 olefin. H), 5.90 (d, J=1.0 Hz, 1 olefin. H).

Durch Kurzweg-Mikrosublimation einer kleinen Probe des oben erwähnten amorphen Rückstandes bei 50°C/0.01 Torr ließ sich das Material rein erhalten; eine Sublimation im präparativen Maßstab scheiterte jedoch, da durch das lange Erwärmen Zersetzung zu einer nicht weiter sublimierbaren teerigen Masse eintrat. Bei der ebenfalls versuchten Kurzweg-Festkörperdestillation wurde bei 200-210 bzw. 210-240°C Badtemperatur/0.01 Torr hauptsächlich thermische HBr-Eliminierung zum 9-Ethinylnanthracen beobachtet. Die aufgefangene Produktmischung enthielt jeweils Bromolefin und Alkin im Verhältnis 0.66:1 bzw. 0.43:1.

Bei einem weiteren Versuch wurde das Acetylnanthracen mit Hilfe eines Soxhlet-Aufsatzes unter Rückflußkochen der Reaktionslösung zugefügt. Der Versuch, das Rohmaterial (Bromolefin, Bromketon (δ = 4.39 ppm) und nicht umgesetztes Edukt) destillativ bei 0.001 Torr aufzuarbeiten, schlug fehl. Durch Umkristallisation aus Hexan wurde das leuchtend gelbe Bromketon in 13% Ausbeute mit einem Schmp. von 84-90°C (Lit.²⁴¹: 104-107°C, evtl. andere Modifikation?) erhalten:

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.30 (s, 10-H), 7.70 (mc, 4 arom. H), 7.33 (mc, 4 arom. H), 4.39 (s, -CH₂Br).

In der Mutterlauge waren Keton, Bromketon und Vinylbromid enthalten; durch Chromatographie an basischem Aluminiumoxid (Akt. I) mit Cyclohexan ließen sich die Carbonylverbindungen abtrennen. Nach Einengen des Lösungsmittels und Zusatz von Aceton in der Hitze bis zum Verschwinden der entstandenen Trübung wurden 7.7% Bromvinylanthracen **2o** wie oben in Form großer, dunkelroter Kristalle vom Schmp. 75-80°C (Lit.⁸⁸ 78-79°C) erhalten.

Reaktion von 2,2,2-Tribrombenzo-{1,3,2}-dioxaphosphol **15** mit 9-Propionylanthracen **1p**: 1-(9-Anthryl)-2-brompropan-1-on (**21**)

Bei der Umsetzung von 22.03 g (100 mmol) 9-Propionylanthracen **1p** mit Tribromphosphol nach der allgemeinen Vorschrift zur Synthese von Vinylbromiden (ca. 9 Stunden Rückfluß) entstand entgegen der Erwartung nicht das E/Z-1-(9-Anthryl)-1-brom-prop-1-en **2p** als Hauptprodukt, sondern das 1-(9-Anthryl)-2-brompropan-1-on

21 in 41% Reinausbeute (41 mmol, 12.2 g). Das Rohprodukt wurde an basischem Aluminiumoxid (Akt. I) mit Petrolether chromatographiert und anschließend aus Petrolether umkristallisiert. Nach mehrtägigem Stehen schieden sich große gelbe Kristalle des Bromketons ab. Die Mutterlauge enthielt ebenfalls Bromketon sowie E/Z-1-(9-Anthryl)-1-brom-prop-1-en 2p; bei weiterer Aufarbeitung entstand jedoch nur eine nicht weiter zu reinigende teerige Masse (s. jedoch Kapitel 6.6.).

Möglicherweise war das Bromketon während des Stehens durch Luftoxidation aus dem Vinylbromid entstanden (zur Oxidation von Vinylbromiden mit Luftsauerstoff vgl. Lit.⁹⁸).

Schmp.: 89-90°C (Lit.⁹⁹: 88-89°C).

¹H-NMR (CCl₄): δ = 8.21 (s, 10-H am Anthryl-Rest), 7.70 (mc, 4 arom.H), 7.27 (mc, 4 arom.H), 5.01 (q, J=6.5 Hz, CHBr), 1.95 (d, J=6.5 Hz, CH₃).

IR (KBr): 3054, 3007, 1715, 1702, 1444, 1372, 1315, 1263, 1199, 1162, 1122, 1065, 909, 888, 787, 741, 728, 496, 429 cm⁻¹.

C₁₇H₁₃BrO (313.193): Ber. C: 65.20 H: 4.18
Gef. C: 65.64 H: 4.38

H/D-Austausch an 1-(9-Anthryl)-2-brompropan-1-on 21 (NMR-Versuch)

Obwohl das Vorliegen der Verbindung 21 durch IR und Elementaranalyse hinreichend belegt war, wurde auch nach chemischer Evidenz gesucht:

Eine Probe des im vorstehenden Versuchs erhaltenen Materials wurde in Methanol-(OD) gelöst und mit einer katalytischen Menge CH₃ONa verstetzt. Nach einem Tag bei Raumtemperatur war das Quartett der CH-Gruppe vollständig verschwunden, was auf einen H/D-Austausch schließen ließ. Da das Vinylbromid unter den gegebenen Bedingungen diesem Austausch nicht unterliegen sollte, war hiermit das Vorliegen des Bromketons 21 hinreichend abgesichert.

2-Brom-3,3-dimethylbut-1-en (2q)

Nach der allgemeinen Vorschrift auf Seite 144 wurden 5.01 g (50 mmol, 6.18 ml) Pinakolon (1q) umgesetzt (ca. 8 Stunden Rückfluß). Es wurde nicht in DMF erwärmt, sondern das noch vorhandene Dibromid 19 isoliert: Aus der Rohlösung schieden sich beim Abkühlen 0.25 g 2,2-Dibrom-3,3-dimethylbutan 19 ab, von denen abdekantiert wurde. Bromketon war nicht entstanden. Bei der Destillation der

Mutterlauge wurden 2.81 g (17.2 mmol, 34% d.Th.) Vinylbromid 2q vom Sdp. 95–110°C (Lit.⁵⁰: 60°C/100 Torr) erhalten, der Rückstand bestand aus 3.10 g 2,2-Dibrom-3,3-dimethylbutan (**19** sublimierte oberhalb 40°C bei 11 Torr), das durch ca. 0.14 g Bromketon (1-Brom-3,3-dimethylbutan-2-on) verunreinigt war. Die Gesamtausbeute an Dibromid betrug also 3.21 g (13 mmol, 26% d.Th.). Der Vorlauf enthielt neben Lösungsmittel etwas Produkt. Durch Destillation von 2.96 g des Dibromids **19** über Chinolin wurden weitere 1.60 g Vinylbromid erhalten. Gesamtausbeute Vinylbromid: 4.41 g (27 mmol, 54% d.Th.).

2-Brom-3,3-dimethylbut-1-en **2q**:

¹H-NMR (CCl₄): δ = 5.52 (d, J=1.8 Hz, 1 olefin.H, anti zu Br), 5.29 (d, J=1.8 Hz, 1 olefin. syn-H), 1.17 (s, tert-Butyl).

2,2-Dibrom-3,3-dimethylbutan **19**:

¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.52 (s, CH₃), 1.26 (s, tert-Butyl).

1-Brom-3,3-dimethylbutan-2-on:

¹H-NMR (CCl₄): δ = 4.18 (s, CH₂), 1.38 (s, tert-Butyl).

Der Versuch, das in einem weiteren Ansatz erhaltene Dibromid (Roh-Schmp. 160–177°C, sublim.; Lit.⁵⁰: 180–184°C im geschl. Rohr) mit ethanolischer KOH zu dehydrobromieren, schlug fehl, da das Produkt bei der Destillation polymerisierte. Die Dehydrobromierung durch 3stündiges Erhitzen in DMF auf 120°C im NMR-Versuch war dagegen erfolgreich. Beim 3stündigen Erhitzen auf nur 100°C trat keine Reaktion ein. Bei diesem Ansatz wurde kein Bromketon gebildet.

Z-3-Brom-2,2-dimethylpent-3-en (**2r**)

Nach der allgemeinen Vorschrift auf Seite 144 wurden 11.42 g (100 mmol) 2,2-Dimethylpentan-3-on umgesetzt (es wurde unter Rückfluß erhitzt, bis keine nennenswerten HBr-Entwicklung mehr stattfand). Auch hier wurde nicht in DMF erhitzt, sondern das noch vorhandene Dibromid isoliert. Im Rohspektrum waren neben dem Z-Isomeren nur geringe Mengen an Verunreinigungen erkennbar. Es wurde mit 2n NaOH und Methylenchlorid aufgearbeitet, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Das Rohprodukt wurde an einer Mikrosäulrohrkolonne destilliert. Der feste Destillationsrückstand bestand aus dem bisher unbekannten 3,3-Dibrom-2,2-dimethylpentan **18** und wurde in einer Mikrodestillationsapparatur erneut fraktioniert, wobei bei 110°C Badtemperatur/12 Torr 1.40 g (5.4 mmol, 5% d.Th.) nur unwesentlich verunreinigtes Dibromid aufgefangen wurden. Dieses erstarrte beim Abkühlen auf 12°C in glasigen Nadeln. Die Verbindung **2r** ist nicht

literaturbekannt, es wurde bisher nur das isomere 2-Brom-4,4-dimethyl-pent-2-en beschrieben^{4 8}.

Ausbeute 9.33 g (52.7 mmol, 53% d.Th.).

Sdp. 51.5-52.8°C/57 Torr.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 5.63 (q, J=6.0 Hz, 1 olefin.H), 1.68 (d, J=6.0 Hz, CH₃), 1.15 (s, tert-Butyl).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 142.0 (m, =CBr-), 119.3 (dq, ¹J_{CH}=153 Hz, ²J_{CH}=7 Hz, =CH-), 39.5 (m, ²J_{CH} ca. 4 Hz, quart.C), 29.6 (qsept., ¹J_{CH}=127 Hz, ²J_{CH}=4.8 Hz, tert-Butyl-CH₃), 17.4 (qd, ¹J_{CH}=128 Hz, ²J_{CH}=3 Hz, CH₃); Nach selektiver Entkopplung der tert-Butyl-CH₃-Protonen ließ sich die cis-³J_{CH}-Kopplung zwischen dem quartären C und dem olefinischen Proton zu 3 Hz bestimmen (Dublett-signal).

IR (Film): 3039, 2970, 2870, 1648, 1480, 1461, 1363, 1285, 1240, 1103, 999, 906, 803, 787 cm⁻¹.

UV (Cyclohexan): nur Endabsorption ab 240 nm.

C₇H₁₃Br (177.084): Ber. C 47.48 H 7.40

Gef. C 47.95 H 7.39

3,3-Dibrom-2,2-dimethylpentan 18: ¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.19 (q, J=6.5 Hz, CH₂), 1.35 (t, J=6.5 Hz, CH₃), 1.30 (s, tert-Butyl).

Ein weiterer Ansatz lieferte das Bromolefin 2r in einer Ausbeute von 56% d.Th.

Versuchte Isomerisierung von Z-3-Brom-2,2-dimethylpent-3-en 2r

Zur Isomerisierung von 2r zum Gleichgewichts-E/Z-Gemisch wurden 2 identische NMR-Proben abgefüllt (78 mg Bromolefin in 0.7 ml absol. Benzol, aufgeteilt auf 2 Röhrchen und je 0.02 ml TMS). Eine Probe diente zum Vergleich, in die 2. wurden zusätzlich 0.050 ml Thiophenol als Katalysator gegeben. Nach 24 Stunden bei Raumtemperatur, anschließender 6-stündiger Bestrahlung bei 254 nm, weiteren 16 Stunden bei Raumtemperatur, Zugabe von etwas Azo-bis-isobutyronitril (AIBN) und erneuter 3-stündiger Bestrahlung (sofortige N₂-Entwicklung) war keine Isomerisierung erkennbar. Der Versuch, die Verbindung 2r thermisch bei 80°C umzulagern, führte lediglich zur Zersetzung, welche durch Zusatz einer katalytischen Menge Iod (zur rascheren Isomerisierung) nur beschleunigt wurde.

Bei einer durch Phenylsulfinsäure katalysierten Umlagerung¹¹² eines via Shapiro-Reaktion erhaltenen 3:4-Gemisches beider Isomere (s.S.208) bei 80°C wurde ebenfalls nur Pyrolyse beobachtet.

Umsetzung von Z-3-Brom-2,2-dimethylpent-3-en 2r mit Lithium in tert-Butanol

Zur chemischen Sicherung der Konfiguration des Bromolefins 2r wurden 0.05 ml in 0.3 ml tert-Butanol gelöst und mit einem Flitter Li-Metall versetzt. Nach einer längeren Induktionsperiode trat eine stürmische exotherme Reaktion ein, wobei der Probeninhalt erstarrte; durch Zusatz von Benzol wurde eine hochviskose Lösung mit Niederschlag erhalten, die mit wenig Wasser gewaschen wurde. Das ¹H-NMR-Spektrum dieser Lösung zeigte neben anderen Verbindungen auch die Signale des 2,2-Dimethylpent-2-ens 3r, das die gleiche Konfiguration wie das eingesetzte Bromolefin besitzen sollte. Wegen starker Signalüberlagerung war jedoch die Kopplungskonstante der olefinischen Protonen, und somit die Konstitution des Olefins auf diesem Wege nicht bestimmbar.

E/Z-2-Brom-3,3-dimethyl-1-phenylbut-1-en (2s)

Nach der allgemeinen Vorschrift auf Seite 144 wurden 4.7 g (27 mmol) 3,3-Dimethyl-1-phenylbutan-2-on 1s umgesetzt. Die Reaktionsmischung reagierte vor der Aufarbeitung 3 Tage bei Raumtemperatur, es wurde nicht in DMF erhitzt. Nach Destillation mit einer Mikrospaltröhrkolonne bei 0.14 Torr wurden 3.6 g (15 mmol, 56% d.Th.) eines teilweise noch gering verunreinigten E/Z-Gemisches des erwarteten 2s mit unscharfem Siedepunkt (kontinuierlicher Anstieg von 56-98°C) erhalten. Bei einer Redestillation an derselben Kolonne bei 10 Torr stieg der Sdp. wieder kontinuierlich von 119.7-138.7°C an, eine scharf siedende Fraktion konnte bei 139.8-141.6°C abgenommen werden, welche bei Raumtemperatur faserig erstarrte. Alle weiteren Angaben beziehen sich auf diese Fraktion. Die Verbindung ist nicht literaturbekannt.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.45 und 7.25 (2 mc, 5 arom.H), 6.75 (schwaches s, olefin.H der Z-Verb.), 5.81 (s, olefin.H der E-Verb.), 1.28 (schwaches s, tert-Butyl der Z-Verb.), 1.18 (s, tert-Butyl der E-Verb.). Die E/Z-Zuweisung erfolgte durch Inkrementrechnung¹¹¹ für die olefinischen H (Ber.: Z: 6.96 ppm, E: 6.80 ppm).

IR (Film): 3090, 3050, 3030 (aromat. und olefin. CH), 2972, 2933, 2870 (aliph. CH), 1496, 1466, 1454, 1369, 1076, 1054, 992, 729, 693 (monosubst. Aromat), 586, 563 cm⁻¹, mit Verunreinigung durch (Brom-)Keton (1713 cm⁻¹).

UV (Cyclohexan): $\lambda_{\max} = 236 \text{ nm}$ ($\lg \epsilon = 3.712$).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{Br}$ (239.15): Ber. C: 60.27 H: 6.32

Gef. C: 59.27 H: 6.20

Für weitere Reinigungsoperationen bzw. einen Neuansatz stand nicht mehr genügend Material zur Verfügung. Das isolierte Material enthielt ca. 20-30 mol-% Bromketon.

E/Z-2,5-Dibrom-pent-2-en 24 aus Acetylcyclopropan 1u

Nach der allgemeinen Vorschrift auf Seite 144 wurden 8.3 g (98 mmol, 9.4 ml) Cyclopropyl-methylketon **1u** umgesetzt. Es wurde 9 Stunden am Sieden gehalten, Erhitzen in DMF erwies sich als überflüssig. Nach Aufarbeitung und Destillation wurden 4 jeweils nur gering verunreinigte Fraktionen mit wechselnden Anteilen der beiden Isomeren gefunden. Der Siedebereich erstreckte sich kontinuierlich von 79-120°C/13.5 Torr, wobei sich das Z-Isomere mit steigendem Siedepunkt anreicherte. "Dibromid" (2,2,5-Tribrompentan) war ebenso wie das thermodynamisch instabilere 2,5-Dibrom-pent-1-en nur in Spuren nachzuweisen. Nachlauf und Rückstand enthielten nicht näher bestimmte Neben- und Zersetzungsprodukte. Die Verbindung **24** ist nicht literaturbekannt.

Ausbeute 20.74 g (90.9 mmol, 93% d.Th.).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

Z-Isomeres: $\delta = 5.78$ (tq, $^3J=7.0 \text{ Hz}$, $^4J=1.4 \text{ Hz}$, olefin.H), 3.32 (t, $J=7.0 \text{ Hz}$, CH_2Br), 2.55 (dt, $J=7 \text{ Hz}$, CH_2), 2.22 (schmales m, CH_3);

E-Isomeres: $\delta = 5.65$ (tq, $^3J=6.5 \text{ Hz}$, $^4J=1.2 \text{ Hz}$, olefin.H), 3.35 (t, $J=7.0 \text{ Hz}$, CH_2Br), 2.68 (dt, $J=7 \text{ Hz}$, CH_2), 2.28 (d, $^4J=1.2 \text{ Hz}$, CH_3).

MS (70 eV): $m/e = 230/228/226$ (1:2:1, 30%, M^+), 215/213/211 (1:2:1, 0.2%, $\text{C}_4\text{H}_5\text{Br}_2^+$), 149/147 (1:1, 100%, $\text{C}_5\text{H}_8\text{Br}^+$), 135/133 (1:1, 30%, $\text{C}_4\text{H}_6\text{Br}^+$), 121/119 (1:1, 15%, $\text{C}_3\text{H}_4\text{Br}^+$), 109/107 (1:1, 8%, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}^+$), 95/93 (1:1, 4%, CH_2Br^+), 81/79 (1:1, 3%, Br^+), 67 (98%, C_5H_7^+), 41 (77%, C_3H_5^+). Das ebenfalls in geringer Menge anwesende 2,2,5-Tribrompentan zeigt ein 1:3:3:1-Quartett bei 312/310/308/306 (0.1%, M^+) und Signale bei 231/229/227 (1:2:1, 3%, M-Br), 215/213/211 (1:2:1, 0.1%, $\text{C}_4\text{H}_5\text{Br}_2^+$), 202/200/198 (1:2:1, 1%, $\text{C}_3\text{H}_4\text{Br}_2^+$) und 189/187/185 (1:2:1, 0.3%, $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}_2^+$).

Bei der Umsetzung des Cyclopropyl-methylketons **1u** mit Tribromphosphol entstand auch dann nicht das unbekannte 1-Brom-1-cyclopropylethen **2u**, wenn die Reaktion

bei Raumtemperatur ausgeführt wurde: Während 10 Tagen bildeten sich sehr langsam andere Produkte. In Gegenwart von CaCO_3 (zum Binden des entstehenden Bromwasserstoffs) wurde es möglicherweise in Spuren gebildet (die ^1H -NMR-Signale der olefinischen Protonen in CHCl_3 bei 4.57 und 4.45 ppm, $^2J=2$ Hz können aber auch von 2,5-Dibrompent-1-en stammen).

2-Bromhept-1-en und E/Z-2-Bromhept-2-en (2v)

Nach der allgemeinen Vorschrift auf Seite 144 wurden 11.4 g (100 mmol, 14.0 ml) Heptan-2-on (**IV**) umgesetzt. Nach Aufarbeitung (ohne Erhitzen in DMF) und Destillation wurden 3 Fraktionen mit wechselnden Anteilen der beiden Hept-2-en-Isomeren, des Hept-1-ens und des 2,2-Dibromheptans erhalten. Der Siedepunkt stieg kontinuierlich von 57-100°C/17 Torr.

Die durch ^1H -NMR-Integration ermittelte relative Produktverteilung der einzelnen Fraktionen ist in der folgenden Tabelle in mol-% aufgelistet:

Sdp.(17 Torr)	Bromhept-1-en	E-Bromhept-2-en	Z-Bromhept-2-en	Dibromheptan
57- 61°C	27.3	50.9	14.6	7.2
61- 71°C	23.3	45.3	14.7	16.7
72-100°C	14.8 - 25.7 (alle Bromolefine)			74.3-85.2

Mit den Auswaagen der 3 Fraktionen von 2.45, 6.60 und 4.33 g errechnen sich aus diesen Werten die Gesamtausbeuten der 4 Produkte wie folgt:

2-Bromhept-1-en:	2.2-3.0 g (12-17 mmol, 12-17% d.Th.)
(E)-2-Bromhept-2-en:	4.0-4.8 g (22-27 mmol, 22-27% d.Th.)
(Z)-2-Bromhept-2-en:	1.3-2.1 g (7-12 mmol, 7-12% d.Th.)
2,2-Dibromheptan:	5.8-6.4 g (22-25 mmol, 22-25% d.Th.)

^1H -NMR (CDCl_3):

2-Bromhept-1-en: δ = 5.45 (d, $^2J=1.5$ Hz, 1 olefin.H), 5.30 (d, $^2J=1.5$ Hz, 1 olefin. H), 2.2 (CH_2 -3, *verdeckt), 1.33 (mc, CH_2 -4 bis -6), 0.88 (t, $J=6$ Hz, CH_3 -7).

E-2-Bromhept-2-en E-2v: δ = 5.50 (tq, $^2J=6.5$ Hz, $^4J=1.3$ Hz, 1 olefin.H), 2.23 (mc (CH_2 -4 ?) und d, $^4J=1.2$ Hz, CH_3 -1), 1.33 (mc, CH_2 -5 und -6), 0.88 (t, $J=6$ Hz, CH_3 -7).

Z-2-Bromhept-2-en Z-2v: $\delta = 5.78$ (tq, $^3J=7.5$ Hz, $^4J=1.2$ Hz, 1 olefin.H), 2.23 (mc (CH₂-4 ?) und d, $^4J \approx 1.2$ Hz, CH₃-1), 1.33 (mc, CH₂-5 und -6), 0.88 (t, $J=6$ Hz, CH₃-7).

2,2-Dibromheptan: $\delta = 2.48$ (s, CH₃-1), 2.35, ca. 1.7 und 1.35 (3 mc, CH₂-3 bis -6), 1.20 (t, $J=6$ Hz, CH₃-7).

Die E/Z-Zuweisung erfolgte durch Inkrementrechnung¹⁵⁷ für den Shift des olefinischen Protons (ber. Z: 6.01 ppm, E: 5.83 ppm).

Eine versuchte gaschromatographische Analyse der Isomeren an Carbowax brachte nicht die gewünschte quantitative Trennung.

Bei Zugabe von Brom zur NMR-Probe der 1. Fraktion entstanden in exothermer Reaktion die unbekannten 1,2,2- und R,S-2,2,3-Tribromheptane 22 und 23:

¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 4.15$ (dd, X-Teil eines ABX-Systems; $^3J=1.8$ und 10 Hz, CHBr (23)), 4.14 (s, CH₂Br (22)), 2.63 (s, CH₃-1 (23)), 1.4 (mc, CH₂-Gruppen), 0.95 (t, $J \approx 7$ Hz, CH₃-7).

1-Bromcyclopenten (2w) aus Cyclopentanon

Nach der allgemeinen Vorschrift auf Seite 144 wurden 4.2 g (49 mmol, 4.4 ml) Cyclopentanon 1w umgesetzt. Die Reaktion war nach Stehen über Nacht bei Raumtemperatur bereits abgeschlossen. Es wurde nicht in DMF erhitzt, sondern das Dibromid isoliert. Nach Aufarbeitung und Destillation bei 133 Torr (Manostat) wurden 2.90 g 1-Bromcyclopenten (19.7 mmol, 40% d.Th.; Literatur-Ausbeute: <46% d.Th. in einem dreistufigen Verfahren aus dem Keton⁴⁹ bzw. 35% d.Th. in einer vierstufigen Synthese¹⁰⁸) und 1.34 g 1,1-Dibromcyclopentan 20 (5.9 mmol, 12% d.Th.) erhalten. Um die Möglichkeit einer Dehydrobromierung des Dibromids unter Phasentransferkatalyse zu untersuchen, wurden beide Fraktionen wieder vereinigt, in CH₂Cl₂ gelöst und mehrere Tage bei Raumtemperatur mit 2n NaOH und Benzyltriethylammoniumbromid gerührt. Nach Abtrennen der organischen Phase, Trocknen über Na₂SO₄, Abziehen des Lösungsmittel und Destillation in einer Mikrospaltröhrkolonne wurden die Produkte unverändert zurückgewonnen, wobei das Vinylbromid einen Sdp. von 69.5-73.5°C/110 Torr (Lit.⁴⁹ 130°/760 Torr) und das Dibromid einen Sdp. von 114.5-117°C/110 Torr aufwies (Lit.²⁴²: ohne Angaben).

¹H-NMR (CCl₄):

1-Bromcyclopenten 2w: $\delta = 5.72$ (pseudo-qi, $J=2.2$ Hz, 1 olefin.H), 2.53 (mc, CH₂), 2.25 (mc, CH₂), 1.93 (mc, CH₂).

1,1-Dibromcyclopentan 20: $\delta = 2.62$ (mc, $\text{CH}_2\text{-CBr}_2\text{-CH}_2$), 1.85 (mc, 2 CH_2).

Das Bromolefin ist sehr zersetzlich und polymerisiert beim Erwärmen sehr leicht.

1-Bromcyclopenten (2w) aus Cyclopentanon-diethylketal

Nach der allgemeinen Vorschrift auf Seite 144 wurden 8.0 g (50 mmol) Cyclopentanon-diethylketal umgesetzt. Es wurde nicht in DMF erhitzt. Wegen der anfänglich heftigen Reaktion mußte im Eisbad gekühlt werden. Die Mischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 2 Stunden auf ca. 40°-50°C erwärmt. Im $^1\text{H-NMR}$ der Reaktionslösung war neben dem Vinylbromid auch Ethylbromid (q bei 3.35 und t bei 1.65 ppm), jedoch kein 1,1-Dibromcyclopentan (20) nachweisbar.

Nach Aufarbeitung (das Produkt neigt zur Polymerisation) und Destillation wurden 3.35 g (22.8 mmol, 46% d.Th.) 1-Bromcyclopenten erhalten.

Sdp. 69-70°C/120-140 Torr (nach Redestillation in einer Mikrospaltröhrkolonne).

Zur Literatur-Ausbeute und -Sdp. vgl. den zuvor beschriebenen Versuch.

Destillation bei Normaldruck führte entgegen den Literaturangaben zur Pyrolyse. Wurde die Reaktionsmischung zum Sieden erhitzt, so zersetzte sich das Produkt innerhalb von 3 Stunden vollständig zu einer nicht aufzuarbeitenden teerigen Masse. Beim Stehen färbte sich das zunächst farblose Bromcyclopenten innerhalb kürzester Zeit schwarz.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 5.73$ (pseudo-quint., $J=2.2$ Hz, 1 olefin.H), 2.53 (mc, CH_2), 2.30 (mc, CH_2), 1.90 (mc, CH_2).

6.5. Spaltung von Ethern mit Tribromphosphol 15

Spaltung von Tetrahydrofuran zum 1,4-Dibrombutan mit Tribromphosphol 15

Unter Schutzgas wurden 5 ml Monobromphosphol 14 (41 mmol) in 20 ml absol. CHCl_3 gelöst und mit 2.25 ml Brom (1.0 Äquivalente) bei -78°C umgesetzt. Es wurde auf Raumtemperatur gebracht und noch 30 Minuten gerührt. Nach erneutem Abkühlen auf -78°C (die Mischung erstarrte dabei) wurden 40 mmol (3.24 ml) absol. THF zutropft. Die Reaktion kam erst bei ca. -10°C in Gang, wurde aber dann rasch so stürmisch, daß wieder gekühlt werden mußte. Es wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und dann mit 100 ml eisgekühlter Soda-Lösung hydro-

lysiert. Dreimaliges Ausschütteln mit je 50 ml CH_2Cl_2 und Waschen der org. Phasen mit 50 ml 2n NaOH, Trocknen über Na_2SO_4 , Abrotieren des Lösungsmittels bei Raumtemperatur und Destillation lieferte 7.42 g (34 mmol, 86% d.Th.) 1,4-Dibrombutan vom Sdp. 73-77°C/10 Torr (Lit.: 70% vom Sdp. 198°C/760 Torr¹²¹; 72% gaschromatographisch ohne Isolierung¹¹⁶).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.39 (schmales m, 2 CH_2Br), 2.00 (schmales m, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$).

In einem weiteren Versuch konnte bei der direkten Destillation der Reaktionsmischung ohne vorherige wäßrige Aufarbeitung nur ein relativ stark verunreinigtes Produkt erhalten werden.

Ein NMR-Versuch zeigte, daß die Umsetzung bereits nach 15 Minuten bei -78°C und 5 Minuten bei Raumtemperatur abgeschlossen war.

Spaltung von Diethylether zum Ethylbromid mit Monobromphosphol 14 und Brom (qualitativer NMR-Versuch)

0.1 ml (0.17 g, 0.8 mmol) Monobromphosphol 14 wurden in 0.5 ml (0.35 g, 4.8 mmol) Diethylether gelöst und bei Raumtemperatur mit einem Tropfen Brom versetzt. In sehr heftiger, exothermer Reaktion erstarrte der Probeninhalt. Nach Lösen in CDCl_3 war im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum neben den Signalen nicht umgesetzten Diethylethers (3.55 und 1.23 ppm) auch die des erwarteten Ethylbromids bei 3.35 und 1.63 ppm nachweisbar. Das Verhältnis von Diethylether und Ethylbromid betrug ca. 4:1, die Umsetzung war also im Rahmen der Meßgenauigkeit quantitativ. Die Reaktion war in Substanz zu heftig und sollte in Chloroform ausgeführt werden.

Ringöffnung von 1,2-Epoxypropan 27a zum 1,2-Dibrompropan 28a mit Tribromphosphol 15

(qualitativer NMR-Versuch)

In 0.5 ml CDCl_3 wurden unter Schutzgas 1 mmol Tribromphosphol (Monobromphosphol und Brom äquimolar) erzeugt und bei -78°C mit 1 mmol 1,2-Epoxypropan versetzt (stark exotherme Reaktion) und 15 min. bei dieser Temperatur gehalten. Der qualitative Vergleich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums der Reaktionslösung mit den Spektren des Eduktes und des 1,2-Dichlorpropan²⁴³ zeigte, daß das erwartete 1,2-Dibrompropan entstanden war, allerdings stark verunreinigt. Die Nebenreaktio-

nen beruhten möglicherweise auf den schwer kontrollierbaren Reaktionsbedingungen des NMR-Versuchs.

Ringöffnung von 1,2-Epoxybutan 27b zum 1,2-Dibrombutan 28b mit Tribromphosphol 15

(qualitativer NMR-Versuch)

Eine Lösung von 0.1 ml (2.2 mmol) 1,2-Epoxybutan in 0.3 ml CDCl_3 wurde bei Raumtemperatur mit 0.1 ml einer gesättigten Lösung von Tribromphosphol 15 in CDCl_3 versetzt. Wegen der stark exotherm einsetzenden Reaktion wurde rasch auf -78°C abgekühlt und 2 Stunden bei dieser Temperatur belassen. Nach etwa einer weiteren Stunde bei Raumtemperatur war das erwartete 1,2-Dibrombutan entstanden, wie durch Vergleich des ^1H -NMR-Spektrums der Reaktionslösung mit den Spektren des Eduktes und des 1,2-Dibrombutans^{2 4 3} hervorgeht.

Die Umsetzung war nicht vollständig, da vermutlich zu wenig Phosphol eingesetzt wurde.

Versuchte Ringöffnung von 1,2-Epoxybutan zum 1,2-Dibrombutan 28b mit PBr_5

(qualitativer NMR-Versuch)

Eine Lösung von 0.1 ml (2.2 mmol) 1,2-Epoxybutan in 0.3 ml CDCl_3 wurde bei -78°C mit 0.1 ml einer gesättigten Lösung von PBr_5 in CDCl_3 versetzt und 2 Stunden bei dieser Temperatur belassen. Eine Reaktion hatte auch nach etwa einer weiteren Stunde bei Raumtemperatur nicht stattgefunden (vgl. den vorstehenden Versuch).

Ringöffnung von trans-d,l-2,3-Epoxybutan 27c zum meso-2,3-Dibrombutan (28c) mit Tribromphosphol (15)

Es wurden 5 ml (40 mmol) Monobromphosphol in 30 ml CHCl_3 bei -78°C mit 2.25 ml (40 mmol) Brom umgesetzt und 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Beim anschließenden Wiederabkühlen auf -78°C erstarrte der Ansatz. Es wurden 3.5 ml (40 mmol) trans-2,3-Epoxybutan zugegeben und vorsichtig auf Raumtemperatur gebracht. Die heftig einsetzende Reaktion mußte mehrmals durch erneutes Kühlen gebremst werden. Nach 2 Stunden bei Raumtemperatur wurde mit 100 ml 2n Soda-Lösung hydrolysiert, 3 mal mit je 100 ml CH_2Cl_2 extrahiert, mit 50 ml 2n NaOH gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und bei max. 15°C abrotiert. Bei der

Destillation bei Normaldruck bzw. bei 100 Torr ging das Produkt nicht über, sondern polymerisierte zum Teil. Die Destillation bei 12 Torr in eine gekühlte Vorlage lieferte 3.59 g meso-2,3-Dibrombutan (16.8 mmol, 42% d.Th.; möglicherweise wurde ein Teil des Produktes im Vakuum abgezogen). Der Rückstand war polymer.

Sdp. 41-42°C/12 Torr (Lit.²⁴⁴: 155°C/Normaldruck).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 4.15 (mc, CHBr), 1.83 (dm, $^3\text{J}=6.5$ Hz, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 54.1 (d, CHBr), 25.3 (q, CH_3); es ist nur das meso-Isomere erkennbar (Lit.²⁴⁵: 53.6 und 25.9 ppm; d,l: 51.7 und 20.1 ppm).

Demnach handelte es sich um die meso-Verbindung, was sich bestätigte, als das Produkt beim Abkühlen auf -27°C völlig erstarrte. Laut Lit.²⁴⁶ besitzt die meso-Form den Schmp. -23.5 bis -24.0°C, während das Racemat bei -78°C noch flüssig ist.

Es gelang nicht, durch 1stündiges Erhitzen der $^1\text{H-NMR}$ -Probe mit Zn-Staub auf dem Dampfbad das Brom abzuspalten.

Reaktion von trans-d,l-2,3-Epoxybutan 27c mit Monobromphosphol 14

(qualitativer NMR-Versuch)

Es wurden 0.1 ml trans-2,3-Epoxybutan in 0.3 ml CDCl_3 bei -78°C mit 0.1 ml Monobromphosphol umgesetzt. Die Reaktion war stark exotherm, wobei entweder (mindestens) 2 symmetrisch substituierte Verbindungen im Verhältnis 1:1 oder ein an der 2- und 3-Position verschieden substituiertes Butan entstanden; Edukt war nicht mehr nachweisbar. Die Produkte wurden nicht weiter untersucht.

Wie der Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Reaktionslösung mit den Literaturangaben^{129,130} zeigte, war kein 2-Buten¹²⁹ gebildet worden; es war auch kein Butadien¹³⁰ vorhanden.

Reaktion von trans-d,l-2,3-Epoxybutan 27c mit PBr_3

(qualitativer NMR-Versuch)

Es wurden 0.1 ml trans-2,3-Epoxybutan in 0.4 ml CHBr_3 gelöst und bei -78°C mit 0.1 ml PBr_3 versetzt (Reaktion stark exotherm). Es wurden wieder 2-4 verschiedene unbekannte Verbindungen erhalten, 2-Buten oder Butadien war auch hier nicht entstanden (s. vorstehender Versuch).

Reaktion von n-Butylvinylether mit Tribromphosphol 15

Auf die übliche Weise wurden 41 mmol (5 ml) Monobromphosphol 14 mit einem Äquivalent Brom (2,25 ml, 41 mmol) unter Eiskühlung in 20-30 ml CHCl_3 zum Tribromphosphol 15 umgesetzt und 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Beim Abkühlen auf -78°C erstarrte der Ansatz. Nun wurden 40 mmol Butylvinylether zutropft und vorsichtig auf Raumtemperatur erwärmt. Die heftig einsetzende Reaktion wurde durch zwischenzeitliches Abkühlen mit Aceton/Trockeneis gebremst. Es wurde in geschlossener Apparatur (mit Überdruckventil) 16 Stunden bei 50°C gerührt, mit 100 ml eisgekühlter 2n Soda-Lösung hydrolysiert, 3 mal mit je 50 ml CH_2Cl_2 extrahiert und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach der Hydrolyse konnte man einen starken Geruch nach Acetaldehyd feststellen. Bei der nachfolgenden Destillation bei 10 Torr in eine auf -78°C gekühlte Vorlage wurde nur sehr wenig Butylbromid und Butanol erhalten. Bei einer Destillation unter Normaldruck ging kaum Material über; der Rest pyrolysierte, da die Ölbad-Temp. in der Hoffnung, doch noch etwas isolieren zu können, bis auf 210° gesteigert wurde.

In einem NMR-Versuch mit 1 mmol Tribromphosphol 15 in 0,5 ml CDCl_3 und 1,1 mmol n-Butylvinylether bei -78°C war nach 15 Minuten bei dieser Temperatur und 15 Minuten bei Raumtemperatur im ^1H -NMR kein Edukt, Bromethen, 1,1-Dibromethan oder Acetaldehyd nachweisbar.

6.6. Reaktionen mit Dibrommethoxymethan

Dibrommethoxymethan (38)

Im NMR-Versuch war die Umsetzung von Tribromphosphol 15 mit Methylformiat bereits nach 15 Minuten bei -78°C und 10 Minuten bei Raumtemperatur abgeschlossen.

12,2 ml (106 mmol, 21,7 g) 2-Brom-{1,3,2}-dioxaphosphol 14 wurden im doppelten Volumen absoluten Chloroforms unter Schutzgas gelöst und unter Rühren und Eiskühlung tropfenweise mit 5,1 ml (100 mmol, 16,0 g) Brom versetzt. Nach 30-60 Minuten bei Raumtemperatur wurden aus einem zweiten Tropftrichter ebenfalls unter Eiskühlung 6,43 ml (100 mmol) Methylformiat zutropft. Anschließend wurde in Anlehnung an die Literatur^{7,2} noch eine Stunde auf 100°C erwärmt und dann im Vakuum destilliert, wobei 12,01 g (59 mmol, 59% d.Th.; Lit.⁹: 66%) Dibrommethoxymethan erhalten wurden.

Sdp. $57,5\text{--}59,0^\circ\text{C}/40$ Torr (Lit.⁹: $32\text{--}33^\circ\text{C}/12$ Torr).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.55$ (s, CHBr_2), 3.63 (s, CH_3).

Die Substanz ist sehr zersetzlich und hydrolyseempfindlich und wurde als Lösung mit ca. 33 mol-% Chloroform unter Argon in einer dichtschließenden braunen Flasche im Tiefkühlfach gelagert, wo sie sich bis zum vollständigen Verbrauch etwa 3 Monate unzersetzt hielt. Eine weitere Charge wurde in Substanz bei Raumtemperatur in einer dichtschließenden braunen Flasche unter Argon im Dunklen aufbewahrt; nach etwa 14 Tagen wurde diese Flasche durch inneren Überdruck gesprengt! Es empfiehlt sich also, **38** bei tiefer Temperatur zu lagern.

Reaktion von Dibrommethoxymethan mit 2-Methylacetophenon

Im qualitativen NMR-Versuch wurden einige Tropfen 2-Methylacetophenon **1b** zu einer ca. 2-molaren Lösung von Dibrommethoxymethan in CDCl_3 gegeben. Nach 45 Minuten bei Raumtemperatur waren bereits erhebliche Mengen 1-Brom-1-(2-methylphenyl)ethen **2b** entstanden; durch 0.5-minütiges Erhitzen auf dem Dampfbad ließ sich der Umsatz wesentlich steigern.

Reaktion von Dibrommethoxymethan mit Propionylantracen

70 mmol (16.4 g) 9-Propionylantracen **1p** wurden in 70 ml absol. CHCl_3 mit 70 mmol (14.0 ml) Dibrommethoxymethan umgesetzt. Nach 9-stdg. Rückflußkochen war noch keine Reaktion eingetreten. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und weiteren 16 Stunden unter Rückfluß war kaum noch Edukt vorhanden, allerdings auch zu wenig Dibrommethoxymethan, um die Reaktion quantitativ zu Ende führen zu können. Das gewünschte 1-(9-Anthryl)-1-bromprop-1-en **2p** war nicht durch Bromketon oder Dibromid verunreinigt.

Die Reaktionslösung wurde an bas. Al_2O_3 (Akt. I) chromatographiert (Elutionsmittel Petrolether/Methylenchlorid 4:1). Das Produkt lief in Front. Die erste Fraktion enthielt nach dem Abrotieren neben dem Vinylbromid auch 1-(9-Anthryl)-propin ($\delta = 2.30$ ppm), das vor der Chromatographie nicht vorhanden und somit auf der Säule entstanden war. Die 2. Fraktion bestand überwiegend aus dem Alkin, die weiteren enthielten nur Zersetzungsprodukte. Alle Fraktionen zeigten bereits bei diffusem Tageslicht kräftige blauviolette Fluoreszenz. Die weitere Reinigung der 1. Fraktion erfolgte durch Kurzwegdestillation bei 0.02 Torr. Bei 190–195°C Badtemperatur gingen 3.79 g eines Gemisches aus 68.8% Vinylbromid und 31.2% Alkin über (dies entspricht ca. 11% d.Th., nämlich 7–8 mmol an Vinylbromid).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 8.51, 8.33, 8.14 und 7.98 (m, s und 2 m, insg. 5 arom. H), 7.42 (mc, 4 arom. H), 6.71 (q, $J=7.0$ Hz, anteilig 1 olefin. H, Z-2p), 6.05 (q, $J=6.5$ Hz, anteilig 1 olefin. H, E-2p), 2.30 (s, CH_3 von Alkin), 2.10 (d, $J=6.5$ Hz, CH_3 von E-2p), 1.28 (d, $J=7.0$ Hz, CH_3 von Z-2p).

Für die oben angegebene Zusammensetzung (68.8:31.2) ist die CH-Analyse des Gemisches richtig:

Ber. C 76.73 H 4.77

Gef. C 76.43 H 4.85

Reaktion von Dibrommethoxymethan mit 4-Methylacetophenon

50 mmol (6.7 g, 6.7 ml) 4-Methylacetophenon 1c wurden in 50 ml absol. CHCl_3 gelöst und mit 10 ml Dibrommethoxymethan/Chloroform 2:1 versetzt. Nach 5stündigem Sieden war das gewünschte 1-Brom-1-(4-methylphenyl)ethen 2c bereits weitgehend entstanden. Bromketon oder Dibromid waren nicht nachweisbar. Nach weiteren 3 Stunden unter Rückfluß wurde an einer kleinen Brücke destilliert; bei 98–100°C/11 Torr (Lit.⁸⁰: 49°C/0.05 Torr) gingen 7.33 g (39.5 mmol, 79% d.Th.) 2c über (Lit.⁸⁰: <45%). Der Vorlauf (5.17 g) bestand ebenfalls im wesentlichen aus dem gewünschten Produkt, enthielt jedoch noch Dibrommethoxymethan und mindestens eine weitere Verunreinigung.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7.39 (d, $J=8$ Hz, 2 arom. H), 7.02 (d, $J=8$ Hz, 2 arom. H), 5.95 (d, $J=2$ Hz, 1 olefin. H), 5.63 (d, $J=2$ Hz, 1 olefin. H), 2.29 (s, CH_3).

Reaktion von Dibrommethoxymethan mit trans-2,3-Epoxybutan (NMR-Versuch)

Es wurden 10 mmol (0.89 ml) trans-2,3-Epoxybutan 27c in 1.75 ml CDCl_3 vorgelegt und bei -78°C mit 1.5 Äquivalenten (15 mmol, 1.24 ml) Dibrommethoxymethan versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und weiteren 10 Minuten war nur geringer Umsatz erfolgt, wobei zunächst überwiegend d,l-2,3-Dibrombutan entstand. Nach 3 Tagen bei Raumtemperatur war jedoch kein Oxiran mehr nachzuweisen; statt dessen waren neben Methylformiat mindestens 4 neue Verbindungen entstanden, nämlich d,l-2,3-Dibrombutan und meso-2,3-Dibrombutan im ungefähren Verhältnis 1:1, Methylbromid und ein weiteres unbekanntes Produkt, bei dem es sich vermutlich um ein Folgeprodukt des Dioxolans 40 handelte.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4,17$ (m, CHBr), $1,63$ (d, $J=6,5$ Hz, CH_3), d,l-2,3-Dibrombutan; $4,17$ (m, CHBr), $1,82$ (d, $J=6$ Hz, CH_3), meso-2,3-Dibrombutan; $2,63$ (s, Methylbromid, Lit.²⁴⁷: $2,69$ ppm); $5,02$ (pseudo-quint., $J=6$ Hz, CHO), $1,34$ (d, $J=6$ Hz, CH_3), unbekannte Verbindung.

Beim 2-minütigen Erhitzen auf dem Dampfbad entstand auf Kosten des vermuteten Dioxolan-Folgeproduktes noch eine weitere unbekannte Verbindung, die bei Raumtemperatur reproduzierbar verschwand, aber auch nach Hydrolyse nachgewiesen werden konnte. Eine plausible Struktur hierfür wurde nicht gefunden.

Reaktion von Bromoform mit trans-2,3-Epoxybutan 27c

(NMR-Versuch)

$0,1$ ml trans-2,3-Epoxybutan wurden in $0,4$ ml Bromoform gelöst. Während der Dibromether bereits bei Raumtemperatur langsam reagierte, war hier auch nach 4-stündigem Erwärmen auf 100°C noch keine Reaktion eingetreten.

6.7. Synthese und Untersuchung von Vinylolithiumverbindungen

Allgemeine Vorschrift zur Synthese und Handhabung von Vinylolithiumverbindungen aus Bromolefinen

Alle Operationen wurden unter sauerstofffreiem und trockenem Argon durchgeführt. Das Bromolefin wurde in einem im Vakuum ausgeheizten Schlenkkolben (s. allgemeine Vorbemerkungen auf S. 128) in einem absol. Kohlenwasserstoff (z.B. n-Pentan, Isopentan, Hexan oder Benzol) gelöst, auf -78°C oder tiefer abgekühlt und unter Rühren langsam mit 1-2 Äquivalenten n-Butyllithium in Hexan oder Pentan versetzt. Von dieser Lösung wurde nun eine definierte Menge in ein bei 80°C ausgeheiztes und ebenfalls auf -78°C gekühltes $^1\text{H-NMR}$ -Rohr abgefüllt (s. hierzu weiter unten) und wie der Restansatz aufbewahrt. Nach langsamer Erwärmung auf Raumtemperatur wurde die Bildung der Vinylolithiumverbindung $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt. Nach Reaktionsende ließ man die meist ausgefallene Vinylolithiumverbindung absitzen und hob die überstehende Lösung mittels einer Spritze vorsichtig ab. Es wurde zweimal mit ca. 1 ml absol. Pentan pro mmol eingesetztem Vinylbromid gewaschen und die Waschlösung ebenfalls mit der Spritze abgezogen. Die Mutterlauge und die Waschlösungen enthielten meist Reste der gewünschten

Vinylolithiumverbindung; sie wurden vereinigt, unter Argon in einem wie oben ausgeheizten Schlenkkolben aufbewahrt und je nach Erfordernis weiterbehandelt. Der Niederschlag an Vinylolithiumverbindung wurde im Vakuum bei 0.01-0.001 Torr getrocknet und ausgewogen. Nach erneutem Abkühlen auf -78°C löste man das erhaltene, meist hellgelbe Pulver in einem genau abgemessenen Volumen des Lösungsmittels der Wahl, wozu die Temperatur evtl. etwas erhöht werden mußte. In THF wurde dabei jedoch nie wesentlich über -30°C erwärmt, da sich manche Vinylolithiumverbindungen sonst sehr rasch zersetzten. Die stets tief blau, violett, rot oder grün gefärbte Lösung wurde mit der Spritze in ein ausgeheiztes und auf -78°C gekühltes ^{13}C -NMR-Rohr überführt (hierbei wurde gleichzeitig das Gesamtvolumen der Probe bestimmt), welches gut verschlossen und in einem mit Argon gefüllten Schlenkrohr bei -78°C aufbewahrt wurde. Die Vinylolithium-Lösungen waren so einige Wochen ohne nennenswerte Zersetzung haltbar. Gleichzeitig mit der ^{13}C -NMR-Probe wurde unter gleichen Bedingungen eine ^1H -NMR-Probe gezogen und gegebenenfalls ebenso aufbewahrt.

Falls die Vinylolithiumverbindung nicht ausfiel, was auch bei Verwendung überschüssigen Butyllithiums (Komplexierung) der Fall war, wurde der größte Teil des Lösungsmittels bei Raumtemperatur und 10-20 Torr abgezogen und der verbliebene Rest bei 0.01-0.001 Torr entfernt. Das so erhaltene zähe Öl wurde dann genauso weiterbehandelt wie der isolierte und getrocknete Niederschlag.

Zum Abfüllen der ^{13}C -NMR-Rohre bei -78°C unter Argon hat sich folgende Technik bewährt: Das NMR-Rohr wurde in geeigneter Höhe aufrecht an einem Stativ befestigt und über eine kräftige, bis auf seinen Boden reichende Glaskapillare (z.B. eine Pasteurpipette mit langer Spitze) mit Argon gespült. Die Kapillare war dabei ebenfalls am Stativ befestigt. Unter strömendem Schutzgas wurde das NMR-Rohr in Aceton/Trockeneis abgesenkt, wobei die Spitze der Kapillare noch ca. 1-2 cm unterhalb des Röhrchen-Randes blieb. Nun konnte die Lösung der Vinylolithiumverbindung bequem eingefüllt werden (um Erwärmung in der Spritze zu vermeiden, mußte bei einigen Verbindungen rasch gearbeitet werden). Zum Verschließen der ^{13}C -NMR-Rohre eigneten sich am besten strammsitzende PE-Kappen, die in das Rohr gesteckt und von außen mit Parafilm gesichert wurden. Kappen, die von außen übergestülpt wurden, waren weniger geeignet, da sie sich unter dem Einfluß von Lösungsmitteldämpfen (insbesondere von THF) aufweiteten und undicht wurden.

^1H -NMR-Rohre wurden unter strömendem Argon ebenfalls in ein Aceton/Trockeneis-Bad eintauchend an einem Stativ befestigt. Zum Füllen wurde der Schutzgas-Schlauch gerade soweit wie nötig angehoben.

Im übrigen waren für das Arbeiten im Mikromaßstab unter kontrollierter Atmosphäre spezielle Techniken hilfreich^{2 4 8}.

Aufarbeitung der ^{13}C -Proben

Die Proben wurden unter Argon auf viel zerstoßenes Trockeneis gegossen und mit absol. Ether nachgespült. Nach dem Auftauen wurde mit 50 ml Ether aufgenommen und 3 mal mit je 30 ml 2n NaOH extrahiert. Die Etherphase (Neutralstoffe und Basen) wurde über Na_2SO_4 getrocknet und einrotiert. Die Natronlaugephase wurde bis zur sauren Reaktion mit HNO_3 versetzt und die in der Regel ölig ausfallende Carbonsäure 49 3 mal in je 30 ml Ether oder CH_2Cl_2 eingeschüttelt. Nach Trocknen über Na_2SO_4 wurde abrotiert und der Rückstand getrocknet.

Die wäßrige Phase wurde bei einigen Versuchen auf Bromid und teilweise auch auf Lithium untersucht. Die Blindprobe mit der für den Trennungsgang verwendeten Säure und Base mit den oben angegebenen Mengen lieferte einen Halogenid-Gehalt von 0.021 mmol (davon 25% Bromid, der Rest ist Chlorid) und einen Lithium-Gehalt von 0.01 mmol, die bei der Halogenid- und Lithiumbestimmung vom erhaltenen Wert abgezogen wurden.

Synthese und Gehaltsbestimmung von $(^6\text{Li})\text{n-Butyllithium}$

Abweichend von der ebenfalls durchgeführten Standard-Methode^{2 0, 2 6} zur Darstellung von $(^6\text{Li})\text{n-Butyllithium}$ wurde auch die Synthese im Ultraschallbad versucht.

Dazu wurden 1.466 g ^6Li (244 mmol, ^6Li -Isotopengehalt 91.1%, Merck Sharp & Drome Ltd, Kanada) in kleinen Stücken unter Argon mit 40 ml absol. Pentan in einem 100ml-Schlenkkolben mit Septum vorgelegt. Nach ca. 5 min. Einwirkung des Ultraschalls (35 kHz) wurde aus der Spritze portionsweise mit insgesamt 12.75 ml n-Butylchlorid (122 mmol) versetzt. Die Reaktion sprang sofort an und ließ sich durch die Zutropfgeschwindigkeit leicht steuern. Es wurde 2 Stunden beschallt und über Nacht bei Raumtemperatur belassen; die Aufarbeitung folgte der Standard-Methode. Einer Erwärmung des Ultraschallbades begegnete man durch gelegentliches Austauschen der Badflüssigkeit mit kaltem Wasser. Die Ausbeute wurde ^1H -NMR-spektroskopisch durch Integration der CH_2Li -Gruppe gegen eine geeichte Ka-

pillare mit Chloracetonitril bestimmt und betrug 74% d.Th. (Lit.: 53 bis 66%²⁰, 60%²⁶).

Bei der absoluten Gehaltsbestimmung mittels Kapillare ist zu beachten, daß kein TMS oder anderer Standard zugesetzt werden darf, da sonst ein verfälschtes Ergebnis erhalten wird. Abweichend hiervon wurde an anderen Chargen eine relative Gehaltsbestimmung durch NMR-Integration auch durch Zusatz einer definierten Menge eines unreaktiven internen Standards ausgeführt. Bei diesem Verfahren störten Fremdstoffen (wie z.B. TMS) nicht. Als Vergleichssubstanz diente absol. Benzol; McGarrity²⁴⁹ benutzte hierfür das besser geeignete Pentamethylbenzol.

¹³C-NMR von Isopentan

¹³C-NMR (THF): δ = 31.9 (CH₂), 30.1 (CH), 22.1 (2 CH₃), 11.1 (1 CH₃).

Der Vergleich mit den chemischen Verschiebungen in Isopentan/1,4-Dioxan 1:1²⁵⁰ zeigt eine generelle Tieffeldverschiebung um ca. 0.7 ppm.

1-⁶Lithio-1-(2-methylphenyl)-ethen (41b)

a) in THF:

Gemäß der allgemeinen Vorschrift auf S.169 wurden 0.51 ml (0.87 g, 4.42 mmol) 1-Brom-1-(2-methylphenyl)-ethen (2b) in 2.0 ml n-Pentan gelöst, bei -78°C mit 1.2 Äquivalenten (⁶Li)n-Butyllithium in 2.1 ml Isopentan umgesetzt und innerhalb von 30 Minuten auf Raumtemperatur gebracht. Die Reaktion war nach 3 Stunden bei Raumtemperatur abgeschlossen. Es war nur sehr wenig Niederschlag an 41b ausgefallen, der sich in 0.5 ml feuchtem THF löste und o-Methylstyrol (3b) ergab. Von der Mutterlauge wurden bei 0.1 Torr alle flüchtigen Bestandteile abgezogen, der Rückstand bei -78°C in 2.80 ml absol. THF und 0.2 ml TMS gelöst und ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch untersucht. Nach einer ersten Meßreihe wurde die Probe von 3.0 auf 5.0 ml (gemessene Volumina) verdünnt und erneut spektroskopiert. Nach 24 Tagen bei -78°C war noch kein Olefin 3b, Acetylid oder Additionsprodukt 42b nachzuweisen (Lit.¹⁶: 15% Acetylid). Die spektroskopische Konzentration an 41b wurde durch ¹H-NMR-Integration der olefinischen Protonen gegen den ¹³C-Satelliten des THF zu 0.46 mmol/ml bestimmt, dies entsprach 1.39 mmol 41b in der Lösung (32% d.Th.).

Die ^{13}C -NMR-Probe wurde wie auf S.171 beschrieben mit CO_2 derivatisiert und aufgearbeitet. In der Säurefraktion wurden nach Trocknen im Vakuum 145 mg (0.90 mmol) der bisher noch nicht beschriebenen α -(2-Methylphenyl)acrylsäure **49b** erhalten, also 65% d.Th. bez. **41b**, aber 20% d.Th. bez. des eingesetzten Vinylbromids **2b**. In der Neutralfraktion waren 21 mg eines hauptsächlich polymeren Materials, das nur sehr wenig o-Methylstyrol und Additionsprodukt **42b** (ca. 1:1) enthielt.

Die Bromid-Bestimmung in der wäßrigen Phase lieferte den Gesamtwert 0.67 mmol; das sind 0.48 Äquivalente bez. **41b** (aus Integration) oder 0.74 Äquivalente bez. der Acrylsäure **49b** (Lit.¹⁶: 0.23-0.26 Äquiv. in der kristallinen Vinylolithiumverbindung). Li^+ wurde durch AAS zu 2.23 mmol bestimmt; dies entsprach einem Lithiumüberschuß gegenüber **41b** von 0.60 Äquivalenten.

^1H -NMR (THF, 34.3°C) δ = 6.70 (pseudo-d, 2 meta-H), 6.40 (mc, para- und ortho-H), 5.62 (d, $J=8.0$ Hz, Halbwertsbreite 2 Hz, syn-H), 5.16 (d, $J=8.0$ Hz, Halbwertsbreite 4 Hz, anti-H); bei -39.4°C wiesen die olefinischen Protonen eine Verschiebung von 5.51 und 4.96 ppm mit $J=8.5$ Hz auf, alle anderen Signale waren nur 0.02-0.06 ppm hochfeldverschoben.

^1H -NMR (Pentan) δ = 7.0-6.7 (m, meta- und para-H), 6.45 (d, $^3J=7.5$ Hz, ortho-H), 5.95 (d, $J=5.0$ Hz, Halbwertsbreite 2 Hz, syn-H), 5.70 (d, $J=5.0$ Hz, Halbwertsbreite 2.5 Hz, anti-H).

^{13}C -NMR (ca. 0.28 M in THF, $-126.8 \pm 1.2^\circ\text{C}$); δ = 212.0 (t, $^1J(^{13}\text{C}, ^6\text{Li})=12$ Hz, α -C), 164.0 (s, ipso-C), 129.1 (s, C-2), 128.2 (d, C-3), 126.0 (d, C-5), 119.8 (d, C-4), 117.7 (d, C-6), 110.0 (t, β -C), 22.0 (q, CH_3); zusätzliche Signale bei 158.3 und 124.4 ppm. In konzentrierter Lösung (0.46 M) bei -108°C fast gleiche δ -Werte, aber keine $J(\text{C},\text{Li})$ -Kopplungsaufspaltung sichtbar.

^{13}C , ^1H -NMR-Kopplungskonstanten (Hz) der aromatischen C-Atome von 41b in THF bei -44°C (nicht aufgeführte Werte fehlen oder sind nicht aufgelöst):

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
$^1\text{J}_{\text{CH}}$	-	-	148	160	152	160
$^3\text{J}_{\text{CH}}$	-	-	m	d	d 8	d 8

o-Methylstyrol (3b):

^1H -NMR (THF): δ = 7.0 (m, arom. H), 6.9 (dd, vinylnisches α -H), 5.54 (dd, $^3\text{J}_{\text{trans}}=17$ Hz, $^2\text{J}=1.8$ Hz, syn-H), 5.18 (dd, $^2\text{J}_{\text{trans}}=11$ Hz, $^2\text{J}=1.8$ Hz, anti-H).

α -(2-Methylphenyl)acrylsäure (49b):

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 10.73 (s, $-\text{COOH}$), 7.10 (s, arom. H), 6.53 (d, $\text{J}=1.6$ Hz, 1 olefin. H), 5.73 (d, $\text{J}=1.6$ Hz, 1 olefin. H), 2.20 (s, CH_3).

b) in Isopentan/Ether:

Gemäß der allgemeinen Vorschrift auf S.169 wurden 0.50 ml (0.85 g, 4.32 mmol) 1-Brom-1-(2-methylphenyl)-ethen 2b bei -120°C mit 1.1 Äquivalenten (^6Li)n-Butyllithium in 7.0 ml Isopentan umgesetzt und innerhalb von 30 Minuten auf Raumtemperatur gebracht. Die Reaktion war nach 3 Stunden bei Raumtemperatur weitgehend abgeschlossen. Nach insgesamt 5 Stunden wurden dann Lösungsmittel und flüchtige Bestandteile zunächst bei 10, dann bei 0.001 Torr abgezogen, der Rückstand in 2.8 ml Isopentan und 0.2 ml TMS gelöst und ^{13}C -NMR-spektroskopisch untersucht. Nach 7 und 21 Tagen wurde die Probe mit je einem Äquivalent absol. Ether (0.450 ml) versetzt und danach jeweils erneut spektroskopiert.

Nach insgesamt 23 Tagen wurde das Lösungsmittel erneut bei 0.01 Torr abgezogen (dabei verspritzte ein Teil der Lösung) und der Rückstand in 2.8 ml absol. Ether und 0.2 ml TMS gelöst. Auch diese Lösung wurde ^{13}C -NMR-spektroskopisch untersucht. Diese Etherlösung wurde nach ca. 10 Wochen gemäß der allgemeinen Vorschrift auf S.171 mit CO_2 derivatisiert und aufgearbeitet. In der Neutral-Fraktion befanden sich 0.253 g hauptsächlich polymeren Materials. Die Säurefraktion bestand aus 0.436 g α -(2-Methylphenyl)acrylsäure (49b) und Valeriansäure (aus überschüssigem Butyllithium), sowie eine Reihe von Verunreinigungen.

^{13}C -NMR (Isopentan, 23.3°C): δ = 196.2 (sehr breit, α -C), 154.2 (sehr breit, ipso-C), 131.9 (s, C-2), 131.2 (d, C-3), 123.8 (d, C-4), 127.5 (d, C-5), 124.7 (d, C-6),

122.2 (t, β -C), 21.0 (q, CH_3); bei Temperaturen unter -19°C sank die chemische Verschiebung des α -C-Atoms bis auf 194 ppm.

^{13}C -NMR (Ether, 23°C): δ = 202.3 (s, α -C), 158.3 (s, ipso-C), 130.9 (s, C-2), 129.5 (d, C-3), 126.2 (d, C-4), 122.8 (d, C-5), 122.2 (d, C-6), 120.4 (t, β -C), 21.4 (q, CH_3); bei -91.2°C betrug die Verschiebung des α -C-Atoms 204.0 ppm ohne Feinstruktur.

1- ^6Li thio-1-(4-methylphenyl)-ethen (41c)

Gemäß der allgemeinen Vorschrift auf S.169 wurden 0.60 ml (0.89 g, 4.4 mmol) 1-Brom-1-(4-methylphenyl)-ethen **2c** in 2 ml Pentan gelöst, bei -78°C mit 1.2 Äquivalenten (^6Li)n-Butyllithium in 2.1 ml Isopentan umgesetzt und innerhalb von 15 Minuten auf Raumtemperatur gebracht. Die Reaktion war nach 60 Minuten bei Raumtemperatur abgeschlossen. Der ausgefallene Niederschlag wurde wie üblich isoliert und getrocknet und in 3.0 ml THF und 0.2 ml TMS gelöst (Gesamtvolumen der unverdünnten Probe nach der ersten ^{13}C -Meßreihe 3.25 ml). Durch ^1H -NMR-Integration gegen den ^{13}C -Satelliten des Lösungsmittels ließ sich die Konzentration der Vinylolithiumverbindung **41c** zu 0.76 mmol/ml bestimmen. Das entspricht 2.45 mmol **41c** im Probenvolumen (56% d.Th.).

Nach über 6 Wochen bei -78°C unter Ar wurden 2.6 ml absol. THF zugesetzt und das Probenvolumen auf 5.85 ml erhöht (Konzentration nun 0.42 mmol/ml an Vinylolithiumverbindung); diese Probe wurde ebenfalls ^{13}C -NMR-spektroskopisch untersucht.

Nach 2.5 Monaten wurde mit Trockeneis entsprechend der allgemeinen Vorschrift auf S.171 derivatisiert und aufgearbeitet, wobei 160 mg (1.0 mmol) α -(4-Methylphenyl)acrylsäure **49c** aus der Säure- und 233 mg Substanz aus der Neutralfraktion isoliert wurden. Bei letzterer handelte es sich um eine Mischung aus 4-Methylstyrol **3c** und einem aliphatischen Kohlenwasserstoff, vermutlich Octan. Nach grober Abschätzung bestand die Neutralfraktion etwa zur Hälfte (also ca. 0.13 g, 1 mmol) aus dem Styrol. In den ^{13}C - und ^1H -NMR-Spektren von **41c** war das 4-Methylstyrol **3c** nicht nachgewiesen worden, es war also beim Derivatisieren entstanden.

In der wäßrigen Phase wurden durch potentiometrische Titration gegen AgNO_3 0.23 mmol Br^- gefunden. In der ^{13}C -Probe waren also 0.1 - 0.23 Äquivalente Halogenid anwesend (untere Grenze: Konzentration von **41c** aus NMR-Integration; obere Grenze: Konzentration aus Auswaage der Carbonsäure **49c**). Als wahrschein-

lichsten Wert erhält man ca. 0.13 Äquivalente, wenn man annimmt, daß das Styrol **3c** ebenfalls aus **41c** entstanden ist.

$^1\text{H-NMR}$ (Pentan): δ = ca. 6.91 (d, 2 meta-H), 6.64 (d, $J=8$ Hz, 2 ortho-H), 6.06 (d, $J=4.3$ Hz, Halbwertsbreite 2.4 Hz, olefin. syn-H), 5.67 (d, $J=4.8$ Hz, Halbwertsbreite 2.8 Hz, olefin. anti-H), 2.21 (s, CH_3).

$^1\text{H-NMR}$ (THF): δ = 6.71 (d, $J=8$ Hz, 2 meta-H), 6.65 (d, $J=8$ Hz, 2 ortho-H), 5.85 (d, $J=7.0$ Hz, Halbwertsbreite 2 Hz, olefin. syn-H), 5.34 (d, $J=7.0$ Hz, Halbwertsbreite 2 Hz, olefin. anti-H), 2.18 (s, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (0.69 M in THF, $-88.1 \pm 0.4^\circ\text{C}$): δ = 207.0 (breit, $\alpha\text{-C}$), 160.5 (s, ipso-C), 128.0 (d, meta-C), 128.0 (s, para-C), 123.8 (d, ortho-C), 118.0 (dd, $\beta\text{-C}$), 20.6 (q, CH_3); bei Temperaturen unter -100°C treten bei 204 und 159 ppm 2 weitere Signale für das α - und das ipso-C-Atom auf, während das Signal für $\beta\text{-C}$ im Rauschen verschwindet. Bei einer Konzentration von 0.38 mmol/ml betrugen die chemischen Verschiebungen bei -119.8°C in gleicher Reihenfolge 210.0 (204.0), 162.0 (159.5), 127.8, 127.8, 123.3, 114.3 und 20.9 ppm, wobei sich die Werte in Klammern auf die bei dieser und tieferen Temperaturen beobachtbare 2. Form beziehen.

$^{13}\text{C}, ^1\text{H-NMR}$ -Kopplungskonstanten (Hz) von **41c** in THF bei -44°C (nicht aufgeführte Werte fehlen oder sind nicht aufgelöst):

	ortho-C	meta-C	para-C	$\beta\text{-C}$	CH_3
$^1J_{\text{CH}}$	155	151	-	136,146	126
$^3J_{\text{CH}}$	4.5	-	m, 5.5	-	-

p-Methylstyrol **3c**:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7.18 (d, $J=7$ Hz, 2 arom. ortho-H), 7.02 (d, $J=7$ Hz, 2 arom. meta-H), 6.60 (dd, $^3J_{\text{cis}}=11$ Hz, $^3J_{\text{trans}}=18.5$ Hz, 1 vinyliches H), 5.58 (dd, $^3J_{\text{trans}}=18.5$ Hz, $^2J=1.3$ Hz, syn-H), 5.08 (dd, $^3J_{\text{trans}}=11$ Hz, $^2J=1.3$ Hz, anti-H), 2.25 (s, CH_3); zur Zuordnung vgl. Lit.¹⁶.

α -(4-Methylphenyl)acrylsäure **49c**:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 11.3 (s, $-\text{COOH}$), 7.24 (d, $J=7$ Hz, 2 arom. H), 7.06 (d, $J=7$ Hz, 2 arom. H), 6.35 (d, $J=1.1$ Hz, 1 olefin. H), 5.86 (d, $J=1.1$ Hz, 1 olefin. H), 2.30 (s, CH_3).

2,6-Dimethylstyrol (3d)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 6.95 (s, C_6H_3), 6.63 (dd, $^3J_{\text{trans}}=18$ Hz, $^3J_{\text{cis}}=11.5$ Hz, vinylisches H), 5.45 (dd, $^3J_{\text{cis}}=11.5$ Hz, $^2J=2.2$ Hz, anti-H), 5.19 (dd, $^3J_{\text{trans}}=18$ Hz, $^2J=2.2$ Hz, syn-H), 2.26 (s, CH_3); Vinyl-Protonen vgl. Lit.¹⁶².

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 137.8 (breites s, C-1), 135.8 (breites s, C-2,6), 135.2 (d, $J_{\text{CH}}=152$ Hz, α -C), 127.8 (dq, $J_{\text{CH}}=156$ und 4.5 Hz, C-3,5), 126.7 (d, $J_{\text{CH}}=159$ Hz), 119.4 (dd, $J_{\text{CH}}=158$ und 155.5 Hz, β -C); $^{13}\text{C-NMR}$ -Verschiebungen in CS_2 vgl. Lit.¹⁶².

1-⁶Lithio-1-(2,6-dimethylphenyl)-ethen (41d)

Gemäß der allgemeinen Vorschrift auf S.169 wurden 0.70 ml (1.12 g, 5.30 mmol) 1-Brom-1-(2,6-dimethylphenyl)-ethen 2d in 3.0 ml Pentan gelöst, bei -78°C mit 1.2 Äquivalenten (^6Li)n-Butyllithium in 5.0 ml Pentan umgesetzt und innerhalb von 65 Minuten auf Raumtemperatur gebracht. Nach 20.5 Stunden bei Raumtemperatur war immer noch etwas 2d vorhanden. Der ausgefallene Niederschlag bestand aus (2,6-Dimethylphenyl)-acetylid und wurde wie üblich isoliert, in 3.0 ml absol. THF gelöst und ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch untersucht. Sein Protonenspektrum zeigte auch eindeutig das durch Addition von Butylbromid an die Vinylolithiumverbindung 41d entstandene 2-(2,6-Dimethylphenyl)-hex-1-en 42d. Von der Mutterlauge wurde bei 0.001 Torr das Lösungsmittel und alle bei Raumtemperatur und diesem Druck flüchtigen Verbindungen abgezogen und der Rückstand in 3.0 ml THF gelöst. Die Konzentration an Vinylolithiumverbindung 41d wurde planimetrisch aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Signal der olefinischen Protonen gegen den ^{13}C -Satelliten des Lösungsmittels bestimmt und betrug 0.31 mmol Vinylolithiumverbindung/ml bzw. 0.94 mmol (18% d.Th.). Von diesen 3.0 ml Lösung wurden 0.5 ml für die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung abgezweigt, der Rest (0.78 mmol) wurde im $^{13}\text{C-NMR}$ untersucht.

Sowohl die ^{13}C -Probe des Acetylids als auch die der Vinylolithiumverbindung wurden mit CO_2 derivatisiert und nach der allgemeinen Vorschrift auf S.171 aufgearbeitet. Aus der Lösung der Vinylolithiumverbindung wurden aus der Neutral-Fraktion 0.36 g hauptsächlich polymeren Materials mit geringen Mengen 2,6-Dimethylstyrol 3d und Additionsprodukt 42d erhalten. Die Säure-Fraktion enthielt gelöste HNO_3 und entwickelte beim Einrotieren nitrose Gase. Die erhaltene, bisher nicht beschriebene 2-(2,6-Dimethylphenyl)acrylsäure 49d wurde dadurch zum Teil zer-
setzt (insgesamt 0.58 g isoliert).

Aus der Lösung des derivatisierten Acetylids wurden 0.16 g Additionsprodukt 42d mit Verunreinigungen und 0.13 g einer ebenfalls stark verunreinigten 2,6-Dimethylphenylpropionsäure gefunden (auch hier enthielt die Lösung noch HNO_3 und entwickelte beim Abtrotieren nitrose Gase).

$^1\text{H-NMR}$:

Lösungs- mittel	aromat. H			olefin. H ^{a)}		CH ₃	
	para-H	meta-H	³ J (Hz)	syn-H	anti-H ² J (Hz)		
Pentan	6.73	6.88	8	5.96	5.90	4	2.05
THF	6.21	6.58	7.7		5.43	b)	1.95
c)	6.44	6.69	8.0	5.84	5.78	6.5	2.07
				(1.5)	(1.0)		
Ether	6.43	6.69	7.3	5.77	5.61	6	2.08
				(1.0)	(1.4)		

a) Halbwertsbreiten (Hz) in Klammern

b) Olefinische Protonen: breites Signal oberhalb der Koaleszenz

c) Hexan/Pentan 1/4 +2.5 Vol-% THF.

$^{13}\text{C-NMR}$ (THF, $-115.1 \pm 0.1^\circ\text{C}$): δ = 212.1 (t, $^1J(^{13}\text{C}, ^6\text{Li})=12$ Hz, $\alpha\text{-C}$), 161.6 (s, ipso-C), 126.0 (d, meta-C), 124.5 (s, ortho-C), 116.0 (d, para-C), 107.8 (t, $\beta\text{-C}$), 22.4 (q, CH_3) mit nur schwacher Temperaturabhängigkeit, aber oberhalb von -100°C zusammenbrechender J(C,Li)-Kopplungsaufspaltung.

1-Lithio-2-(2,6-dimethylphenyl)acetylid:

$^1\text{H-NMR}$ (THF): δ = 6.79 (s, C_6H_3), 2.40 (s, 2 $-\text{CH}_3$).

$^1\text{H-NMR}$ (Pentan): δ = 6.8 (s, C_6H_3), 2.23 (s, 2 $-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (THF, $-75.5 \pm 0.1^\circ\text{C}$): δ = 138.3 (meta-C), 135.0 ($\alpha\text{-C}$), 128.9 (ipso-C), 127.6 (ortho-C), 126.6 (para-C), 123.9 ($\beta\text{-C}$), 20.0 (CH_3).

α -(2,6-Dimethylphenyl)-acrylsäure 49d:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 11.66 (s, OH), 7.01 (s, C_6H_3), 6.70 (d, $J=1.6$ Hz, 1 olefin. H), 5.68 (d, $J=1.6$ Hz, 1 olefin. H), 2.17 (s, 2 $-\text{CH}_3$).

2-(2,6-Dimethylphenyl)-hex-1-en 42d:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 6.98 (s, C_6H_3), 5.23 (m, $J=2$ Hz, 1 olefin.H), 4.78 (m, $J=2$ Hz, 1 olefin.H), 2.20 (s, 2 CH_3), 1.33 (m, $-(\text{CH}_2)_3-$), 0.88 (t, CH_3).

In einem weiteren NMR-Versuch wurden 123 mg (0.6 mmol) Vinylbromid **2d** bei -78°C mit 1.7 Äquivalenten *n*-Butyllithium in 0.4 ml Hexan versetzt und innerhalb von 2 Minuten auf Raumtemperatur gebracht. Bereits nach 100 Minuten hatte sich ein dicker Niederschlag (!) abgesetzt. Nach Stehen über Nacht wurde der Niederschlag wie üblich isoliert, gewaschen und getrocknet und in 0.4 ml absol. Ether suspendiert (dieser Niederschlag ging erst beim einminütigen Erhitzen auf dem Dampfbad vollständig in Lösung und fiel anschließend nicht mehr aus.) Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte, daß es sich um die gewünschte Vinylolithiumverbindung **41d** handelte. Durch Derivatisierung mit *tert*-Butanol entstand 2,6-Dimethylstyrol **3d**. Die Mutterlauge enthielt ebenfalls **41d**; durch Zusatz von 2.5 Vol-% THF zur Hexan/Pentan-Lösung ließen sich im ^1H -NMR deutlich schärfere Signale erhalten. Auch hier entstand durch Zugabe von *tert*-Butanol **3d**.

^1H -NMR: s.oben.

1-(3,5-Dimethylphenyl)-ethan-1-ol (58a)

3.55 g (24 mmol) 3,5-Dimethylacetophenon **1e** wurden bei Raumtemperatur in 3.0 ml Ethanol mit 0.91 g (12.1 mmol) NaBH_4 reduziert. Nach 3stündigem Rühren wurde mit Wasser verdünnt, 4 mal mit je 20 ml Ether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit 10 ml Wasser neutral gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Mikrodestillation bei $130\text{--}140^{\circ}\text{C}$ Badtemperatur/10 Torr (Lit.: $115\text{--}116^{\circ}\text{C}/12\text{ Torr}^{55}$; $94\text{--}96^{\circ}\text{C}/4\text{ Torr}^{251}$) wurden 2.60 g (17 mmol, 72% d.Th.; keine Ausbeute bei Lit.⁵⁵; 80% bei Lit.²⁵¹) des gewünschten Alkohols isoliert.

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 6.86 (s, ortho-H), 6.80 (s, para-H), 4.65 (q, $J=6.2\text{ Hz}$, CH), 2.74 (breites s, OH), 2.25 (s, 2 meta- CH_3), 1.38 (d, $J=6.2\text{ Hz}$, CH_3).

3,5-Dimethylstyrol (3e)

Im Schlenkkölbchen tropfte man zu 8 ml DMF bei -78°C langsam 1.14 ml (13.3 mmol) Oxalylchlorid und rührte bei Raumtemperatur noch 30 Minuten nach. Der in 6 ml DMF gelöste Alkohol **58a** (1.00 g, 6.66 mmol) wurde unter Eiskühlung eingetropft und die Reaktionslösung 51 Stunden auf 95°C erwärmt. Nach Ausgießen auf Eis und Ausethern wurden die Extrakte mit 0.5 M NaOH und Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen: 720 mg (10.9 mmol, 82% d.Th.; Lit.²⁵¹ 54% durch Dehydratisierung mit KHSO_4) spektralreines Rohprodukt.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 7.12 (s, 2 ortho-H), 6.94 (s, para-H), 6.48 (dd, $^3J_{\text{cis}}=8.5$ Hz und $^3J_{\text{trans}}=17.5$ Hz, vinylnisches H), 5.55 (dd, $^3J_{\text{trans}}=17.5$ Hz, $^2J=1.5$ Hz, syn-H), 5.04 (dd, $^3J_{\text{cis}}=8.5$ Hz, $^2J=1.5$ Hz, anti-H), 2.25 (s, 2 meta- CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 138.0 (s, meta-C), 137.6 (s, ipso-C), 137.1 (d, α -C), 129.6 (d, para-C), 124.2 (d, ortho-C), 113.4 (dd, β -C), 21.2 (q, CH_3).

^{13}C , ^1H -Kopplungskonstanten (Hz) und Multiplizitäten der Verbindung **3e** in CDCl_3 :

	ipso-C	ortho-C	meta-C	para-C	α -C	β -C
$^1J_{\text{CH}}$	-	d 156	-	d 155	d 150	d 162 (syn-H) d 152 (anti-H)
$^2J_{\text{CH}}$	-	-	-	-	-	d 4
$^3J_{\text{CH}}$	t 8	m 5	q 6	t 5	t 5	-

1-Lithio-1-(3,5-dimethylphenyl)-ethen (41e)

Gemäß der allgemeinen Vorschrift auf S.169 wurden 0.62 ml (0.88 g, 4.16 mmol) 1-Brom-1-(3,5-dimethylphenyl)-ethen **2e** in 2.0 ml Pentan gelöst, bei -78°C mit 1.1 Äquivalenten (^6Li)n-Butyllithium in 1.1 ml Pentan umgesetzt und innerhalb von 38 Minuten auf Raumtemperatur gebracht. Von den erhaltenen 3.7 ml Lösung wurden 0.5 ml für eine $^1\text{H-NMR}$ -Probe abgezweigt, der verbliebene Rest enthielt demnach 3.6 mmol **2e**. Nach 22 Stunden war die Reaktion abgeschlossen. Der Zusatz von 0.050 ml THF zur $^1\text{H-NMR}$ -Probe führte zu einer deutlichen Änderung des Spektrums (s. Tabelle 6.1; schärfere Linien, Kopplung des olefinischen AB-Systems sichtbar). Bereits nach weniger als 2 Stunden waren in dieser Lösung erhebliche Mengen 2-(3,5-Dimethylphenyl)hex-1-en **42e** entstanden, wie man in der mit Methanol bei -78°C protonierten Probe nachweisen konnte (olefinische Protonen von **42e** bei δ = 4.65 und 4.28 ppm). Im übrigen entstand hier wie erwartet 3,5-Dimethylstyrol **3e**.

Vom Gesamtansatz wurde das Lösungsmittel bei 0.01 Torr entfernt und der Rückstand gemäß der allgemeinen Vorschrift auf S.169 in 3.0 ml THF gelöst. Von dieser Lösung (insg. 3.4 ml) wurden 2.8 ml $^{13}\text{C-NMR}$ -spektroskopisch vermessen, der Rest (0.6 ml) $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht. Durch $^1\text{H-NMR}$ -Integration der olefinischen Protonen von **41e** gegen den ^{13}C -Satelliten des THF ließ sich die

Konzentration an Vinylolithiumverbindung zu 0.81 mmol/ml bestimmen, dies entspricht einer Ausbeute in allen Proben von 2.99 mmol **41e** (72% d. Th.). Die Konzentration der bei Raumtemperatur aufbewahrten ^1H -NMR-Probe sank innerhalb von 17.5 Stunden auf 0.30 mmol/ml, die ^{13}C -NMR-Probe war nach 8 Tagen bei -78°C vollständig zersetzt. Auf eine Aufarbeitung wurde deshalb verzichtet.

Tabelle 6.1: ^1H -NMR der Verbindung **41e**

Lösungs- mittel	aromat. H		olefin. H ^{a)}		2J (Hz)	CH_3	Bem.
	ortho-H	para-H	syn-H	anti-H			
Pentan	6.36	6.53	6.03 (12.0)	5.68 (12.0)	ca.4	2.15	
Pentan/THF	6.45	6.45	5.96 (1.0)	5.71 (1.1)	6.3	2.15	b)
THF	6.42	6.30	5.87 (1.5)	5.32 (1.6)	7.5	2.15	

a) Halbwertsbreiten (Hz) in Klammern; b) 10 Vol.-% THF, aromat. H entartet.

^{13}C -NMR (THF, $-32.2 \pm 2.0^\circ\text{C}$): δ = 206.2 (breit, $\alpha\text{-C}$), 163.2 (breites s, ipso-C), 135.4 (s, meta-C), 121.9 (d, ortho-C), 121.9 (d, para-C), 118.7 (t, $\beta\text{-C}$), 21.8 (q, CH_3). Keine wesentliche Änderung bis -80°C ; unterhalb von -92°C nur starke Signalverbreiterungen.

3,5-Dimethylstyrol **3e**:

^1H -NMR (Pentan/THF 10:1): δ = 6.53 (dd, $^3J_{\text{cis}}=11$ Hz und $^3J_{\text{trans}}=17$ Hz, vinyli-sches H), 5.50 (dd, $^3J_{\text{trans}}=17$ Hz, $^2J=1.3$ Hz, syn-H), 5.02 (dd, $^3J_{\text{cis}}=11$ Hz, $^2J=1.3$ Hz, anti-H); olefin. Protonen des Additionsproduktes **42e** bei 4.65 und 4.28 ppm.

1- ^6Li -2,4,6-trimethylphenyl)-ethen **41f** durch Brom-Lithiumaustausch

Gemäß der allgemeinen Vorschrift auf S.169 wurden 0.91 g (4.05 mmol) 1-Brom-1-(2,4,6-trimethylphenyl)-ethen **2f** in 2.0 ml Isopentan gelöst, bei -120°C mit 1.5 Äquivalenten (^6Li)n-Butyllithium in 3.4 ml Isopentan umgesetzt und innerhalb von 45 Minuten auf Raumtemperatur gebracht. Nach 190 Minuten bei Raumtemperatur war die Reaktion abgeschlossen, wobei viel lockerer Niederschlag gebildet wurde. Der Ansatz stand über Nacht bei -78°C und wurde anschließend wie üblich wei-

terbehandelt. Der isolierte Bodensatz (0.58 g, 3.84 mmol, 95% d.Th. wenn nur Vinylolithiumverbindung) wurde in 3.5 ml THF gelöst. 3.0 ml dieser Lösung wurden ^{13}C -NMR-spektroskopisch untersucht, der Rest mit feuchtem THF protoniert, wobei 2,4,6-Trimethylstyrol **3f** entstand.

Durch ^1H -NMR-Integration der olefinischen Protonen gegen den ^{13}C -Satelliten des Lösungsmittels wurde die Konzentration an Vinylolithiumverbindung in der ^{13}C -Probe nachträglich zu 0.32 mmol/ml bzw. zu 0.97 mmol im Probenvolumen bestimmt. Bei dieser Messung (+34°C) reagierte jedoch ein Teil der Vinylolithiumverbindung mit dem Lösungsmittel; die Menge des dabei gebildeten Acetaldehydenolates betrug ca. 0.39 mmol, so daß ursprünglich wohl etwa 1.4 mmol **41f** vorlagen.

Nach Abschluß der NMR-Meßreihe wurde die Probe wie üblich mit CO_2 derivatisiert und aufgearbeitet. Als einziges identifizierbares Produkt wurde hierbei die Additionsverbindung 2-(2,4,6-Trimethylphenyl)hex-1-en **42f** gefunden; alle übrigen Verbindungen waren polymer oder konnten nicht identifiziert werden. In der wäßrigen Phase wurden 1.38 mmol Li^+ (AAS) bzw. 1.0-1.4 Äquivalente Li^+ bezüglich **41f** gefunden. Alle Proben dieses Ansatzes enthielten acetylenische Verunreinigungen.

5 ml der Mutterlauge aus einem weiteren Ansatz mit 2.59 g **2f** (verunreinigt mit Ethynylmesitylen **10b**; das eingesetzte Material enthielt 11.7 mmol **2f**) und 2.0 Äquivalenten (^7Li)n-Butyllithium in insgesamt 9 ml Hexan (Zugabetemperatur -78°C) wurde mit 8 ml Ether versetzt und auf 3 ml eingengt. Diese Probe wurde ebenso wie das daraus durch Derivatisierung mit Methan-(D)ol erhaltene α -deuterte Olefin (D_1)-**3f** ^{13}C -NMR-spektroskopisch vermessen.

¹H-NMR:

Lösungs- mittel	aromat. H	olefin. H ^{a)}		² J (Hz)	o-CH ₃	p-CH ₃
		syn-H	anti-H			
Isopentanon	6.70	6.07 (≈20)	5.86 (3)	breit	2.18	2.01
Isop./THF 10:1	6.53	5.86 (2)	5.79 (2)	6.5	-	-
Ether/Hexan 1:1	6.65	5.90 (1.7)	5.80 (1.9)	6.5	2.11	2.05
THF	6.46	5.56 (1.2)	5.34 (1.2)	8.0	-	-

a) Halbwertsbreiten (Hz) in Klammern.

¹³C-NMR (THF, -113±1°C): δ = 212.6 (t, ¹J(⁶Li, ¹³C)=12.0 Hz, α-C), 159.0 (s, ipso-C), 127.0 (d, meta-C), 125.3 (s, ortho-C), 123.8 (s, para-C), 109.7 (t, β-C); bei -125°C: ¹J(⁶Li, ¹³C) ≈ 12.0 Hz; Verbreiterung des α-Tripletts bei -108°C.

¹³C-NMR (Ether mit Locksubstanz C₆D₆, +23°C): δ = 204.0 (breit, α-C), 154.5 (s, ipso-C), 136.2 (s, para-C), 128.1 (s, ortho-C), 128.7 (d, meta-C), 119.5 (t, β-C), 32.5 (q, para-CH₃), 27.3 (ortho-CH₃).

¹J(¹³C, ¹H)-Kopplungskonstanten (Hz) der Verbindung 41f:

Lsgm.	meta-C	β-C
THF (-44°C)	d 150	t ≈150
Ether (+23°C)	d 152	t 148

2,4,6-Trimethylstyrol 3f:

¹H-NMR (Ether): δ = 6.65 (s, aromat. H), 6.58 (dd, J_{trans}=17.5 Hz, J_{cis}=10.6 Hz, vinyliches H), 5.36 (dd, J_{cis}=10.6 Hz, J_{gem}=2.1 Hz, olefin. anti-H), 5.09 (dd, J_{trans}=17.5 Hz, J_{gem}=2.1 Hz, olefin. syn-H), 2.45 (s, p-CH₃), 2.20 (s, 2 o-CH₃); im Rahmen der Meßgenauigkeit steht der Olefinteil des Spektrums in Übereinstimmung mit der Literatur¹⁶².

^{13}C -NMR (Ether): δ = 138.5 (s, ipso-C), 136.4 (s, para-C), 136.0 (s, ortho-C), 129.1 (d, meta-C), 119.0 (t, β -C), 21.0 (q, 2 CH_3), 20.9 (q, 1 CH_3). Wegen der Deuterierung ist das α -C nicht mit Sicherheit zu bestimmen; vgl. Lit.¹⁶³ mit teilweise abweichenden chemischen Verschiebungen in CS_2 , von denen jedoch δ = 134.8 ppm für das α -Signal zum entsprechenden Wert von 3d paßt und hier verwendet wurde.

1-(1-(2,4,6-Trimethylphenyl)-vinyl-tributylstannan (53)

5.63 g (25 mmol) des 1-Brom-1-(2,4,6-Trimethylphenyl)-ethens **2f** wurden in 50 ml Pentan gelöst und bei -78°C mit 1.5 Äquivalenten *n*-Butyllithium in 15 ml Hexan umgesetzt. Nach 2 Stunden bei Raumtemperatur tropfte man zu der erhaltenen Suspension 11.0 ml (13.95 g, 43 mmol) Tributylzinnchlorid in 10 ml absol. Ether zu und rührte über Nacht. Da im heterogenen System keine Reaktion erkennbar war, wurde der Niederschlag mit 75 ml absol. THF in Lösung gebracht und weitere 3 Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen. Anschließend wurde mit 10 ml Methanol versetzt, das Lösungsmittel weitgehend abgezogen, der Rückstand in 50 ml Ether aufgenommen, zweimal mit je 50 ml Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Bei einer Kurzwegdestillation ging das Produkt erst bei 0.001 Torr und 200 – 220° Badtemperatur über. Ausbeute 3.83 g (8.8 mmol, 35% d.Th.).

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 6.72 (s, arom.H), 5.62 (d, $J=3.5$ Hz, 1 olefin.H), 5.51 (d, $J=3.5$ Hz, 1 olefin.H), 2.21 (s, p- CH_3), 2.08 (s, 2 o- CH_3), 1.33 (mc, 3 CH_2), 0.85 (breit, 3 - CH_3).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , die angegebenen Multiplizitäten beziehen sich auf die $^1\text{J}_{\text{CH}}$ -Kopplung; alle C,Sn-Kopplungen ergeben Dubletts): δ = 156.0 (s, α -C, $^1\text{J}(^{13}\text{C},^{117}\text{Sn}) = 338$ Hz, $^1\text{J}(^{13}\text{C},^{119}\text{Sn}) = 352$ Hz), 143.4 (s, ipso-C, $^2\text{J}(^{13}\text{C},^{117}\text{Sn}) = 24$ Hz), 134.3 (s, para-C), 132.8 (s, ortho-C), 128.0 (d, meta-C und β -C), 28.9 (breit, β' - CH_2), 27.4 (γ' - CH_2 , $^3\text{J}(^{13}\text{C},^{117}\text{Sn}) = 56$ Hz), 20.8 (q, ortho- und para- CH_3), 13.7 (q, para- CH_3), 13.6 (q, δ' - CH_3), 10.6 (t, Sn- CH_2 , $^1\text{J}(^{13}\text{C},^{117}\text{Sn}) = 316$ Hz, $^1\text{J}(^{13}\text{C},^{119}\text{Sn}) = 326$ Hz).

IR (Film): 2958, 2925, 2872 (aliph. C-H), 1521, 1465, 1457, 1375, 850 cm^{-1} .

UV (Cyclohexan): Nur Endabsorption mit Schultern bis 300 nm.

MS (70 eV): $m/e = 436$ (M^+ , 1%), 379 ($M-(C_4H_9)$, 9%), 291 ($Sn(C_4H_9)_3^+$, 3%), 235 ($H-Sn(C_4H_9)_2^+$, 3%), 144 ($M-H-Sn(C_4H_9)_3$, 100%), 129 ($HCC-C_6H_2(CH_3)_2^+$, 68%); angegeben ist jeweils der höchste Isotopenpeak des entsprechenden Fragments.

Umsetzung von 1-(1-(2,4,6-Trimethylphenyl)-vinyl)-tributylstannan 53 mit Butyllithium

1.0 ml (1.42 g, 3.30 mmol) der Zinnverbindung 53 wurden in 2.0 ml Pentan bei $-78^\circ C$ mit 1.2 Äquivalenten *n*-Butyllithium in 1.5 ml Hexan versetzt. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur fiel ein Niederschlag aus, der wie üblich isoliert wurde. Er war unlöslich in Ether und bestand somit nicht aus dem gewünschten 41f. Bei der Protonierung mit *tert*-Butanol ging der Niederschlag in Lösung. Nach Aufarbeitung wurde im Rohprodukt außer nicht umgesetztem Edukt keine olefinische Verbindung gefunden. Zum vermutlichen Reaktionsablauf s. Kapitel 3.1.2.2..

1-⁶Lithio-1-(3-trifluormethyl-phenyl)-ethen (41g)

Nach der allgemeinen Vorschrift auf S. 169 wurden 0.5 ml (0.88 g, 3.5 mmol) 2g bei $-78^\circ C$ mit 1.1 Äquivalenten (⁶Li)*n*-Butyllithium in 5.5 ml Isopentan umgesetzt und innerhalb von 10 Minuten auf Raumtemperatur gebracht. Bereits nach fünf weiteren Minuten zeigte das ¹H-NMR erhebliche Mengen der Vinylolithiumverbindung, nach 2 Stunden war die Reaktion weitgehend abgeschlossen. Nach Abziehen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur/0.1 Torr wurde der Rückstand in 2.8 ml Isopentan/0.2 ml TMS aufgenommen und ¹³C-NMR-spektroskopisch untersucht. Bei dem Zusatz von Ether zur Isopentanlösung trat Zersetzung ein, nach 2 Tagen hatte sich auch die Isopentanlösung selbst vollständig zersetzt. Alle ¹H-NMR-Spektren (auch die des zersetzten Produktes) zeigten ein Triplet bei 6.35 ppm mit $J = 2$ Hz, das nicht gedeutet werden konnte.

¹H-NMR (Isopentan): $\delta = 7.1$ (mc, arom. H), 6.17 (d, $J = 4.0$ Hz, Halbwertsbreite 4 Hz, olefin. syn-H), 5.85 (d, $J = 4.0$ Hz, Halbwertsbreite 5 Hz, olefin. anti-H); es waren zu viele arom. Protonen vorhanden.

¹³C-NMR (Isopentan, Raumtemperatur): $\delta = 195.0$ (α -C), 156.6 (ipso-C), 124.3 (q, $J(^{13}C, ^{19}F) = 270$ Hz, $-CF_3$, bei $-71.5^\circ C$ stark verbreitert); wegen der schlechten Spektren-Qualität und geringen Symmetrie waren die übrigen Signale nicht zuzuordnen.

1-⁶Lithio-1-(4-biphenyl)-ethen (41h)

Das Bromolefin **2h** war schwerlöslich in Hexan/Pentan und reagierte hierin auch bei Zugabe von etwas Ether nicht mit Butyllithium. In einem weiteren Versuch, bei dem eine Lösung von 1.61 g (2.35 mmol) **2h** in 10 ml Isopentan und 5 ml THF bei -135°C mit 1.5 Äquivalenten (⁶Li)n-Butyllithium in 3.5 ml Pentan umgesetzt und vor dem Erwärmen auf Raumtemperatur 5 Stunden bei -40°C gehalten wurde, entstand hauptsächlich das Lithiumsalz des 4-Ethynyl-biphenyls (¹³C-NMR-Signal in THF bei 142 ppm), das nach Carboxylierung mit CO₂ 4-Biphenylpropionsäure lieferte; die Vinyl-Lithium-Verbindung **41h** konnte nur in Spuren gefunden werden. Bei der Umsetzung von 0.42 g (1.6 mol) **2h** in 2 ml absol. Toluol mit 2.2 Äquivalenten Butyllithium in 2.3 ml Pentan, -100°C) wurde **41h** ¹H-NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen; nach Derivatisierung mit CO₂ und Aufarbeitung nach der Vorschrift auf S.169 wurden geringe Mengen α-(4-Biphenyl)-acrylsäure **49h** und 4-Biphenylpropionsäure neben viel Valeriansäure als Abfangprodukt nicht umgesetzten Butyllithiums erhalten.

¹H-NMR von **41h** (Isopentan/THF 2:1): δ = 7.3 (mc, arom. H), 5.94 (d, J=6.5 Hz, olefin. syn-H), 5.47 (d, J=6.5 Hz, olefin. anti-H).

α-(4-Biphenyl)-acrylsäure **49h**:

¹H-NMR (CDCl₃): δ = ca. 7.4 (mc, arom. H), 6.50 (d, J=1.0 Hz, 1 olefin. H), 6.03 (d, J=1.0 Hz, 1 olefin. H).

4-Biphenylpropionsäure: IR (Film): 2220 cm⁻¹ (C≡C).

¹³C- und ¹H-NMR von p-Vinylbiphenyl **3h**

Das verwendete Material stammte von der Fa. EGA und war technisch rein. Nach Umkristallisation aus Ethanol betrug der Schmp. 115-119°C.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.45 (m, arom. H), 6.72 (dd, ³J_{cis} = 10.7 Hz, ³J_{trans} = 17.5 Hz, vinylisches α-H), 5.73 (dd, ³J_{trans} = 17.5 Hz, ²J = 1.2 Hz, olefin. syn-H), 5.22 (dd, ³J_{cis} = 10.7 Hz, ²J = 1.2 Hz, olefin. anti-H).

¹³C-NMR (CDCl₃; Werte in Klammern: THF): δ = 140.8 und 140.6 (141.3 und 141.2, unaufgelöste m, ipso-C' und p-C), 136.7 (137.3, m, ipso-C), 136.5 (137.2, dm, ¹J_{CH}=150 Hz, ³J_{CH}=4 Hz, α-C), 128.8 (129.3, dd, ¹J_{CH}=160 Hz, ³J_{CH}=8 Hz, meta-C'), 127.3 (127.8 und 127.6, dd, ¹J_{CH}=160 Hz, ³J_{CH}=5.5 Hz, ortho- und meta-C), 127.0 (127.3, verdecktes dt, para-C'), 126.7 (127.2, dt, ¹J_{CH}=159 Hz, ³J_{CH}=5.5 Hz, ortho-C'), 113.9 (113.7, td, ¹J_{CH}=156 Hz, ²J_{CH}=2 Hz, β-C).

1-Lithio-1-(2,4,6-trimethylphenyl)-prop-1-en (41i)

Nach der allgemeinen Vorschrift auf S.169 wurden 0.25 g (1.04 mmol) **2i** in 0.5 ml Pentan bei -78°C mit 1.5 Äquivalenten Butyllithium in 0.7 ml Hexan versetzt und innerhalb von 27 Minuten auf Raumtemperatur gebracht. Es fiel nur wenig Niederschlag aus (0.04 g), der wie üblich isoliert wurde. **Z-2i** reagierte wesentlich rascher als **E-2i**, gleichzeitig entstanden neben **41i** größere Mengen 1-Buten und (vermutlich) 1-(1-Propinyl)-mesitylen.

¹H-NMR (Hexan/Pentan/THF 7:5:1): δ = 6.59 (s, 2 arom. H), 6.31 (q, J=5.5 Hz, olefin. H, **E-41i**), 5.78 (q, J=6.5 Hz, olefin. H, **Z-41i**); die Isomerenmischung enthielt ungefähr 30% **Z-41i**.

Die Derivatisierung der Mutterlauge mit Trimethylchlorsilan lieferte ein uneinheitliches Produkt fraglicher Zusammensetzung. Das Silylierungsprodukt der Vinylolithiumverbindung **41i**, 1-(2,4,6-Trimethylphenyl)-1-trimethylsilyl-prop-1-en **47i** ließ sich hierin jedoch massenspektroskopisch nachweisen. Als Verunreinigung war 1-(2,4,6-Trimethylphenyl)-2-methyl-1-trimethylsilyl-hex-1-en (**48**) oder 3-Phenyl-1-trimethylsilyl-hept-2-en (**48'**) enthalten. Auf eine Weiterbearbeitung wurde verzichtet.

1-⁶Lithio-2-methyl-1-phenyl-prop-1-en 41j aus Vinylbromid 2j

a) in Diethylether ohne Zusatz von ⁶LiBr:

Nach der allgemeinen Vorschrift auf S.169 wurden 1.5 ml (2.10 g, 9.95 mmol) **2j** bei -78°C mit 1.1 Äquivalenten (⁶Li)n-Butyllithium in 2.0 ml Pentan versetzt und auf Raumtemperatur erwärmt. Von den erhaltenen 3.5 ml Lösung wurden 0.5 ml für eine ¹H-NMR-Probe abgezweigt. Nach 4stündigem Stehen wurde der ausgefallene Niederschlag an **41j** wie üblich isoliert (0.95 g blaßgelbes Pulver, 6.9 mmol, 69% d.Th.; die um die ¹H-NMR-Probe korrigierte Ausbeute betrug ca. 83% d.Th.), in einer Mischung aus 3.0 ml Ether, 0.40 ml (D₆)-Benzol und 0.10 ml TMS gelöst und ¹³C-NMR-spektroskopisch vermessen. Eine zweite Meßreihe wurde an einer mit weiteren 3.0 ml Ether und 0.20 ml (D₆)-Benzol verdünnten Probe vorgenommen. Anschließend wurde bei -78°C mit 0.40 ml Methan-(D)₄ol deuteriert und das α-deuterierte Olefin (D₁)-**3j** ebenfalls NMR-spektroskopisch untersucht.

Durch eine exakte Wiederholung dieses Versuches mit quantitativer Analyse der ¹H-NMR-Spektren, Derivatisierung mit CO₂, vollständiger Erfassung aller Produkte und Bestimmung des Gehaltes an freien Bromidionen ließ sich abschätzen, daß bei diesem Versuch bezüglich **41j** 0.27-0.58 Äquivalente LiBr in der ¹³C-Probe anwesend waren.

$^1\text{H-NMR}$ (Ether): δ = 7.03 (dd, $J=7$ und 8 Hz, 2 meta-H), 6.60 (t, $J=8$ Hz, 1 para-H), 6.56 (d, $J=7$ Hz, 2 ortho-H), 1.82 (s, Z- CH_3), 1.57 (s, E- CH_3); in Ether/Hexan ca. 1:1 betrugen die chemischen Verschiebungen in gleicher Reihenfolge 7.00 (mc), 6.61 (t, $J=6.5$ Hz), 6.58 (d, $J=7.5$ Hz), 1.83 (s) und 1.58 (s) ppm, in Hexan 7.00 (t?, $J=8(?)$ Hz), 6.75 (t, $J=6$ Hz) und 6.72 (d, $J=7$ Hz) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (Ether, - 50.6°C, ca. 1.0 molar): δ = 183.3 (quint., $^1J(^{13}\text{C}, ^6\text{Li})=7.5$ Hz, $\alpha\text{-C}$), 158.0 (s, ipso-C), 134.4 (t, $\beta\text{-C}$), 128.2 (d, meta-C), 124.6 (d, ortho-C), 119.6 (d, para-C), 29.9 (q, E- CH_3), 20.2 (q, Z- CH_3). Die $^{13}\text{C}, ^6\text{Li}$ -Kopplungskonstante und die chemischen Verschiebungen zeigten keine nennenswerte Temperatur- oder Konzentrationsabhängigkeit. In 1.0 M Lösung brach die Kopplungsaufspaltung des α -Signals oberhalb von -50°C zusammen, in 1.9 M Lösung zwischen -21°C und -70°C.

$^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten (in Hz) der Verbindung 41j in Ether bei -50°C (nicht aufgeführte Werte sind nicht aufgelöst):

	$\alpha\text{-C}$	$\beta\text{-C}$	ipso-C	ortho-C	meta-C	para-C	Z- CH_3
$^1J_{\text{CH}}$	a)	b)	-	d 155	d 156	t 159	q 122.5
$^3J_{\text{CH}}$	-	-	t 6.5	t 7	d 7.5	t 7.5	q 4

a) Breites Signal, $\tau/2$ = 28 Hz; b) pseudo-sept mit $^2J_{\text{CH}}=5.5$ Hz.

1-Deuterio-2-methyl-1-phenyl-prop-1-en (D_1)-3j:

$^{13}\text{C-NMR}$ (Ether): δ = 139.1 ($\beta\text{-C}$), 134.7 (ipso-C), 129.0 (ortho-C), 128.2 (meta-C), 126.1 (para-C), 26.8 (E- CH_3), 19.5 (Z- CH_3); Zuordnung der Methylgruppen: Lit.¹⁵¹. Die Verschiebung des $\alpha\text{-C}$ -Atoms ist an (D_1)-3j nicht bestimmbar; bei 3j selbst beträgt sie 125.4 ppm.

Bei einem 3. Versuch wurde die $^{13}\text{C-NMR}$ -Probe direkt (also nicht im Schlenkrohr unter Argon) in Trockeneis aufbewahrt. Dabei entstand innerhalb von zwei Tagen quantitativ 3-Methyl-2-phenyl-crotonsäure 49j: Offenbar war die verwendete PE-Verschlußkappe unter diesen Bedingungen durchlässig für CO_2 . Nach Trennungsgang wurden 85 mg 49j vom Schmp. 142-147°C isoliert (Lit.²⁵²: 151°C):

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , im Rahmen der Meßgenauigkeit gleiche Werte in CDCl_3 , vgl. Lit.¹⁶): δ = 7.10 (mc, $-\text{C}_6\text{H}_5$ und $-\text{OH}$), 2.20 (s, E- CH_3), 1.68 (s, Z- CH_3).

b) in Diethylether mit Zusatz von $^6\text{LiBr}$:

Nach der allgemeinen Vorschrift auf S.169 wurden 3.89 g (18.4 mmol) des Vinylbromids **2j** mit 1.1 Äquivalenten (^6Li)n-Butyllithium in 17.0 ml Pentan bei -78°C zur Reaktion gebracht und nach Erwärmen auf Raumtemperatur 7 Stunden stehen gelassen. 5.0 ml der erhaltenen Suspension (ca. 25 Vol-%) wurden anderweitig verwendet (s. weiter unten, Punkt c)); aus dem Rest wurde der Niederschlag an **41j** gemäß der allgemeinen Vorschrift isoliert, 2 mal mit je 5.0 ml Pentan gewaschen und bei 0.001 Torr getrocknet. Die erhaltenen 0.50 g (3.65 mmol) wurden zusammen mit 130 mg $^6\text{LiBr}$ in einer Mischung aus 2.50 ml Ether und 0.20 ml TMS gelöst und ^{13}C -NMR-spektroskopisch untersucht. Ein nicht bestimmbarer Anteil des zugesetzten Lithiumbromids blieb ungelöst. Weiterverarbeitung s. weiter unten, Punkt d).

^{13}C -NMR (Ether + $^6\text{LiBr}$, $-95.0 \pm 0.3^\circ\text{C}$): $\delta = 184.2$ (quint., $^1\text{J}(^{13}\text{C}, ^6\text{Li}) = 7.5$ Hz, $\tau/2 = 5$ Hz, $\alpha\text{-C}$), 159.0 (s, ipso-C), 133.9 (t, $\beta\text{-C}$), 128.0 (d, meta-C), 124.4 (d, ortho-C), 119.0 (d, para-C), 29.5 (q, E-CH_3), 20.5 (q, Z-CH_3); Im Gegensatz zum Spektrum ohne Zusatz von LiBr war die $^{13}\text{C}, ^6\text{Li}$ -Kopplung erst bei Temperaturen unterhalb von -90°C beobachtbar; starke Verbreiterung unterhalb von -125°C .

Bei Temperaturen unter -70°C trat eine analoge Verbindung auf:

^{13}C -NMR (Ether + LiBr, $-95.0 \pm 0.3^\circ\text{C}$): $\delta = 182.7$ (breit, $\alpha\text{-C}'$), 160.0 (ipso-C'), 136.8 ($\beta\text{-C}'$), 28.8 ($\text{E-CH}_3'$), 21.4 ($\text{Z-CH}_3'$); die übrigen Signale entsprachen dem obigen Spektrum.

c) in THF ohne Zusatz von $^6\text{LiBr}$:

Aus den unter Punkt b) abgezweigten 5.0 ml der Suspension von **41j** in Pentan wurde ebenfalls der Niederschlag isoliert, bei -78°C in 3.0 ml THF und 0.20 ml TMS gelöst, in ein vorgekühltes ^{13}C -NMR-Rohr umgefüllt und vermessen. Wegen einer möglichen Allylumlagerung¹⁷⁶ wurde diese Probe nie über -40°C erwärmt.

^{13}C -NMR (THF, $-126.0 \pm 1.3^\circ\text{C}$): $\delta = 194.6$ (t, $^1\text{J}(^{13}\text{C}, ^6\text{Li}) = 11.0 \pm 0.5$ Hz, $\tau/2 = 3$ Hz, $\alpha\text{-C}$), 164.0 (s, ipso-C), 127.5 (d, meta-C), 122.0 (d, ortho-C), 121.0 (t, $\beta\text{-C}$), 115.1 (d, para-C), 30.6 (q, E-CH_3), 20.5 (q, Z-CH_3). Die angegebenen Werte änderten sich im Rahmen der Meßgenauigkeit weder bis -81°C noch bei Zusatz von LiBr. Die Li,C-Kopplung war erst unterhalb von -100°C gut aufgelöst, mit zugesetztem $^6\text{LiBr}$ erst unterhalb von -104°C .

d) in THF mit Zusatz von $^6\text{LiBr}$:

Die unter Punkt c) beschriebene Probe wurde nach Abschluß der ^{13}C -NMR-Meßreihe ohne LiBr mit 74 mg $^6\text{LiBr}$ versetzt. Leider wurde sie dabei feucht und es bildete sich quantitativ 2-Methyl-1-phenyl-prop-1-en **3j**.

Um dennoch ^{13}C -NMR-Spektren der Vinyllithiumverbindung **41j** in THF unter LiBr-Zusatz zu erhalten, wurde die unter Punkt b) beschriebene Etherprobe vom Lösungsmittel befreit (hierbei ging ein Teil verloren), der Rückstand wie unter Punkt c) in 2.5 ml THF und 0.20 ml TMS aufgenommen und spektroskopiert.

Zur Derivatisierung wurde auf Trockeneis gegossen und entsprechend der allgemeinen Vorschrift aufgearbeitet, wobei 120 mg (0.68 mmol) 3-Methyl-2-phenyl-crotonsäure **49j** vom Schmp. 142-147°C (Ethanol/Wasser, Lit.²⁵²: 151°C) und 229 mg (1.74 mmol) β , β -Dimethylstyrol **3j** erhalten wurden (zusammen 2.42 mmol Abfangprodukt). In der wäßrigen Phase ließen sich 2.11 mmol Br^- (potentiometrisch mit Silbernitrat titriert) und 3.76 mmol Li^+ (AAS) nachweisen. Die Differenz von 1.65 mmol sollte der Gehalt an Vinyllithiumverbindung vor der Aufarbeitung sein. Berücksichtigt man, daß das NMR-spektroskopisch bestimmte molare Verhältnis von **3j**:**41j** bereits vor der Aufarbeitung 2:1 betrug, erhält man aus der Auswaage der Derivatisierungsprodukte einen Gehalt von ca. 1 mmol Vinyllithiumverbindung. Es waren also in der ^{13}C -NMR-Probe bezüglich **41j** 2.3-3.7 Äquivalente Li^+ vorhanden.

^{13}C -NMR (THF, $-124.5 \pm 0.8^\circ\text{C}$): $\delta = 195.0$ (t, $^1\text{J}(^{13}\text{C}, ^6\text{Li}) = 11.0$ Hz, $\tau/2 = 8$ Hz, $\alpha\text{-C}$), 164.0 (s, ipso-C), 127.2 (d, meta-C), 122.2 (d, ortho-C), 121.1 (t, $\beta\text{-C}$), 115.0 (d, para-C), 30.8 (q, E- CH_3), 20.5 (q, Z- CH_3); ein 2. Isomeres war nicht mit Sicherheit nachzuweisen.

2-Methyl-1-phenyl-prop-1-en **3j** (vgl. Lit.¹⁶):

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 7.14$ (s, 5 arom. H), 6.20 (breites s, 1 olefin. H), 1.86 (s, 1 CH_3), 1.81 (s, 1 CH_3).

1- ^6Li thio-2-methyl-1-phenyl-prop-1-en **41j** aus 2-Methyl-1-phenyl-prop-1-enyl-quecksilberchlorid **52**

953 mg (2.6 mmol) 2-Methyl-1-phenyl-prop-1-enyl-quecksilberchlorid **52** wurden in 3.0 ml absol. Ether gelöst, mit 36 mg (6 mmol, 2.3 Äquivalente) ^6Li versetzt und 75 Minuten mit Ultraschall behandelt. Nach eintägigem Stehen bei Raumtemperatur enthielt die vom Lithium-Amalgam abgeheberte und ^{13}C -NMR-spektroskopisch

untersuchte Lösung 2.04 mmol Vinylolithiumverbindung 41j und 0.56 mmol Olefin 3j (durch $^1\text{H-NMR}$ -Integration bestimmt).

Das $^1\text{H-NMR}$ entsprach dem des zuvor beschriebenen Versuches der Darstellung von 41j aus 2j.

Durch Derivatisierung mit Trockeneis und wäßrige Aufarbeitung analog der allgemeinen Vorschrift auf S.171 ließen sich 0.28 g 3-Methyl-2-phenyl-crotonsäure 49j (1.6 mmol, 61% d.Th. bez. Quecksilberverbindung 52, 78% bez. Vinylolithiumverbindung), 0.07g Edukt (7.3% der Einwaage) und Spuren des Olefins 3j isolieren. In der wäßrigen Phase wurden 1.38 mmol Chlorid gefunden; dies entsprach 0.67-0.86 Äquivalenten bezüglich 41j (untere Grenze: Gehalt der Vinylolithiumverbindung aus NMR-Integration, obere Grenze: Auswaage der Crotonsäure 49j).

Bei einem weiteren Versuch mit 316 mg 2-Methyl-1-phenyl-prop-1-enyl-quecksilberchlorid 52 und 10 mg ^6Li (1.94 Äquiv.) ließen sich nahezu identische Werte (0.66-0.81 Äquivalente Cl^-) erzielen. Auch hier entstand nur wenig Olefin 3j.

$^{13}\text{C-NMR}$ (Ether, -90.6°C): $\delta = 184.2$ (quint., $^1\text{J}(^{13}\text{C}, ^6\text{Li})=7.8$ Hz, $\tau/2=2.8\pm 0.7$ Hz, $\alpha\text{-C}$), 158.8 (ipso-C), 133.7 ($\beta\text{-C}$), 128.4 (meta-C), 124.9 (ortho-C), 119.5 (para-C), 29.3 (E-CH_3), 20.4 (Z-CH_3). Die Werte sind weitgehend identisch mit den im weiter oben beschriebenen Versuch in Ether mit LiBr-Zusatz angegebenen chemischen Verschiebungen. Es wurde wieder eine analoge Verbindung (ca. 40%) mit Signalen bei 182.9 (breites m, $\alpha\text{-C}'$), 159.8 (ipso- C'), 137.0 ($\beta\text{-C}'$), 28.7 ($\text{Z-CH}_3'$) und 21.0 ($\text{E-CH}_3'$) ppm gefunden. Bei -86.9°C ($\pm 2.0^\circ$) koaleszierten die beiden α -Signale zu einem einzigen, das noch bei -71.6°C verwaschene Multipllettstruktur zeigte. Die Signalpaare der E- und Z-Methylgruppen waren bei spätestens -65.1°C koalesziert, diejenigen der ipso- und β -Kohlenstoffatome bei dieser Temperatur dagegen noch nicht.

Das Signal des $\alpha\text{-C}$ -Atoms zeigte eine deutliche Temperaturabhängigkeit mit einem Gradienten von $-4.3 \cdot 10^{-2}$ ppm/K (-65.1°C : 182.5 ppm, -123°C : 185.0 ppm).

Bis(2-methyl-1-phenylprop-1-enyl)-quecksilber (51)

0.29 g (1.37 mmol) 1-Brom-2-methyl-1-phenyl-prop-1-en 2j wurden mit 1.1 Äquivalenten n-Butyllithium in 0.76 ml Hexan bei -78°C umgesetzt, auf Raumtemperatur gebracht, die ausgefallene Vinylolithiumverbindung 41j nach 6stündigem Stehen isoliert (Vorschrift auf S.169) und in 2 ml absol. Ether gelöst. Bei der Zugabe von 0.20 g (0.54 mmol) 2-Methyl-1-phenyl-prop-1-enyl-quecksilberchlorid 52 fiel sofort ein grauer Niederschlag aus, bei dem es sich nach dem Lösungsverhalten und dem

Schmelzpunkt ($>300^{\circ}\text{C}$) um Hg_2Cl_2 handelte. Die Mutterlauge enthielt viel 2-Methyl-1-phenylprop-1-en **3j**, unverändertes 2-Methyl-1-phenyl-prop-1-enyl-quecksilberchlorid **52** und nur sehr geringe Mengen der gewünschten Diorganoquecksilberverbindung **51**. Nach Protolyse mit Methanol, scharfem Abrotieren und 3 Tagen im Vakuumexsikkator war das erhaltene Material frei von Olefin **3j**; durch Umlösen aus Methanol ließ sich der Gehalt der schwerer löslichen Monoorganoquecksilberverbindung **52** etwas verringern. Die Diorganoquecksilberverbindung **51** blieb ölig in der Mutterlauge bzw. im Rückstand:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.2$ und 7.0 (2 mc, arom.H), 2.03 (s, E- CH_3), 1.70 (s, Z- CH_3).

Bei der Umsetzung von **41j** mit HgCl_2 in Ether, sowie von **41j** mit Monovinylquecksilberverbindung **52** in Hexan wurde stets nur Olefin **3j** und Monovinylquecksilberverbindung **52** gefunden (vgl. Lit.¹⁶).

2-Methyl-1-phenyl-prop-1-enyl-quecksilberchlorid (52)

$^{13}\text{C-NMR}$ (Ether, ca. 25°C): $\delta = 152.9$ (m, β -C), 144.5 (t, $^3\text{J}_{\text{CH}}=7$ Hz, ipso-C), 140.9 (sept., $^3\text{J}_{\text{CH}}=6$ Hz, α -C), 129.3 (dt, $^1\text{J}_{\text{CH}}=160$ Hz, $^3\text{J}_{\text{CH}}=8$ Hz, ortho-C), 129.1 (dd, $^1\text{J}_{\text{CH}}=160$ Hz, $^3\text{J}_{\text{CH}}=8$ Hz, meta-C), 126.7 (dt, $^1\text{J}_{\text{CH}}=160$ Hz, $^3\text{J}_{\text{CH}}=7.5$ Hz, para-C), 29.6 (qq, E- CH_3), 21.3 (qq, Z- CH_3).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 7.05$ (mc, arom.H), 2.13 (s, 1 CH_3), 1.75 (s, 1 CH_3); vgl. Lit.¹⁶.

Das angebliche¹⁶ Bis(alkenyl)quecksilber **51** konnte durch Molmassenbestimmung eindeutig als **52** identifiziert werden:

Molmasse (Benzol): gef. 371 ber. 367.1.

1-Phenyl-2-methyl-prop-2-yl-trifluoracetat (50j)

Zur Sicherung der Konstitution sollte die Divinylquecksilberverbindung **51** zum Olefin **3j** hydrolysiert werden. Beim 30minütigem Erhitzen einer methanolischen Lösung von **51** mit conc. HCl auf dem Dampfbad entstand nur ein nicht näher identifiziertes Öl. Bei der Behandlung mit Trifluoressigsäure in CDCl_3 im NMR-Versuch bildete sich dagegen bei 14stündigem Aufbewahren bei Raumtemperatur durch Addition überschüssiger Säure an das intermediär gebildete **3j** das 1-Phenyl-2-methyl-prop-2-yl-trifluoracetat **50j**. Die gleiche Verbindung entstand auch bei

der analogen Umsetzung des 2-Methyl-1-phenyl-prop-1-enyl-quecksilberchlorids **5i** und des 2-Methyl-1-phenylprop-1-ens **3j**.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7.20 (schmales m, 5 arom. H), 3.08 (s, CH_2), 1.55 (s, 2 CH_3).

1-Lithio-2,2-bis-(2-methylphenyl)-1-phenyl-ethen (**41k**)

2.22g (6.1 mmol) Vinylbromid **2k** wurden mit 1.1 Äquivalenten n-Butyllithium in 3.7 ml Hexan zur Reaktion gebracht. Nach Stehen über Nacht wurden 3 ml Pentan zugefügt, der ausgefallene Niederschlag durch Abhebern der Mutterlauge isoliert und in 2.6 ml Ether gelöst. Leider war das in diesem und einem weiteren Versuch erhaltene Material nicht rein genug, um damit aussagefähige $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren zu erhalten. Das Vorliegen der Vinylolithiumverbindung **41k** ließ sich durch Protonierung bzw. Deuterierung zum Olefin **3k** oder (D_1)-**3k** nachweisen. Weitergehende als die bereits literaturbekannten Erkenntnisse über **41k**⁷⁰ wurden nicht erhalten.

1-(1-Naphthyl)-ethan-1-ol (**58b**)

Zur Lösung von 10.0 g (59 mmol) 1-Acetylnaphthalin in 75 ml Ethanol gab man unter Rühren und Kühlung im kalten Wasserbad portionsweise 2.23 g (59 mmol) Natriumborhydrid und rührte die Mischung über Nacht (schwache Gasentwicklung). Restliches, noch ungelöstes Hydrid wurde mit 20 ml Methanol (Gasentwicklung) und danach mit wenig Wasser zerstört. Nach Zugabe von 70 ml Wasser wurde dreimal ausgeethert. Aus den mit Wasser gewaschenen und über Na_2SO_4 getrockneten Etherphasen wurden nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisation des Rückstandes aus 50 ml tiefsiedendem Petrolether 9.93 g (58 mmol, 98% d.Th) **58b** mit Schmp. 58.0-58.5°C erhalten (Lit.: Schmp. 66°C²⁵³, 64-65°C²⁵⁴; Ausb. 60% bei der Umsetzung von 1-Naphthylmagnesiumbromid mit Acetaldehyd²⁵³).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 7.4 (mc, 7 arom.H), 5.27 (q, $J=6.5$ Hz, CH), 1.40 (d, $J=6.5$ Hz, CH_3).

1-(1-Naphthyl)-ethen (**3m**)

Im Schlenkkölbchen tropfte man zu 8 ml DMF bei -78°C langsam 1.11 ml (13.0 mmol) Oxalylchlorid und rührte bei Raumtemperatur noch 30 Minuten nach. Der in 6 ml DMF gelöste Alkohol **58b** (1.00 g, 5.8 mmol) wurde unter Eiskühlung zu-

getropft und die klare, farblose Reaktionslösung 52 Stunden auf 95°C erwärmt. Nach Ausgießen auf Eis extrahierte man dreimal mit tiefsiedendem Petrolether, wusch die Extrakte mit 0.5 M NaOH und Wasser und trocknete sie über Na₂SO₄. Der fast spektralreine Eindampfrückstand (870 mg, 97% d.Th.) polymerisierte bei der Mikrodestillation zur Hälfte; 364 mg (2.4 mmol, 41% d.Th.) **3m** gingen bei 135-145°C Badtemperatur/12 Torr über (Lit.²⁵⁵: 12% vom Sdp.79-80°C/0.45 Torr).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.03 (mc, 1 arom.H), 7.67 (mc, 3 arom.H), 7.42 (mc, 3 arom.H, und 1 vinyl.H), 5.70 (dd, ³J_{trans}=17.2 Hz, ²J=1.7 Hz, olefin. syn-H), 5.36 (dd, ³J_{cis}=10.8 Hz, ²J=1.7 Hz, olefin. anti-H).

¹H-NMR (Ether): δ = 8.0-7.0 (m, 7 arom. und 1 vinylishes H), 5.72 (dd, ³J_{trans}=17 Hz, ²J≤2 Hz, olefin. syn-H), 5.44 (dd, ³J_{cis}=11 Hz, ²J≤2 Hz, olefin. anti-H).

Im α-deutierten Olefin (aus der Vinylolithiumverbindung **41m**) erscheinen die beiden olefinischen Protonen als breite Singulets.

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 135.6 (s, C-1), 134.4 (d, α-C), 133.6 (breites s, C-10), 131.2 (breites s, C-9), 128.5 (d, C-4), 128.1 (d, C-5), 126.0 und 125.7 (2 d, C-6 und C-7), 125.6 (d, C-3), 123.7 und 123.6 (2 d, C-2 und C-8), 117.0 (dd, β-C).

¹³C, ¹H-Kopplungskonstanten (Hz) der Verbindung **3m** in CDCl₃:

	α-C	β-C	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10
¹ J _{CH} ^a	150	160 ^b 155 ^c	-	160	160	161	160	160	161	160	-	-
³ J _{CH}	dm	-	m	d 6	-	t 5	dd 7	d 7	d 7	d 6	m	m

a) alle Werte Dublett-Signale; b) anti-H; c) syn-H.

Die Dehydratisierung des Alkohols **58b** gelang nicht mit Thionylchlorid in Pyridin; hierbei entstanden wasserlösliche Verbindungen unbekannter Natur. D.F. Church und G.J. Gleicher²⁵⁵ synthetisierten **3m** in einem umständlichen Verfahren nach folgender Sequenz: 1-Acetylnaphthalin → α-Naphthoesäure → α-Naphthylmethanol → α-Naphthylmethylbromid²⁵⁶ → α-Naphthylmethyl-triphenylphosphoniumbromid²⁵⁶ → **3m** in 12% über alle Stufen.

1-Lithio-1-(1-naphthyl)-ethen (41m)

4.45 g (19.1 mmol, 2.9 ml) Vinylbromid **2m** wurden gemäß der allgemeinen Vorschrift auf S.169 in 5 ml Pentan mit 1.2 Äquivalenten (⁶Li)n-Butyllithium in 18.4 ml Pentan umgesetzt, der ausgefallene Niederschlag von **41m** (2.0 g, 12.6 mmol, 66% d.Th.) nach Stehen über Nacht wie üblich isoliert und bei -78°C in 10 ml absol. THF gelöst. Nach Abfüllen der ¹H- und ¹³C-NMR-Proben wurde der Rest der dunkelgrünen THF-Lösung zur Protonierung von **41m** zum 1-Vinylnaphthalin **3m** mit Methanol versetzt, wobei jedoch nur ein sehr uneinheitliches Produkt entstand.

¹H-NMR-Integration der olefinischen Protonen von **41m** gegen den ¹³C-Satelliten des Lösungsmittels lieferte eine Konzentration von 0.11 mmol/ml (0.33 mmol in der ¹³C-NMR-Probe); dieser Wert war nach 29 Tagen bei -78°C unter Argon im Rahmen der Meßgenauigkeit unverändert. Die NMR-Proben waren bez. **41m** zu jeweils ca. 30 mol-% mit 1-(1-Naphthyl)acetylid und 2-(1-Naphthyl)-hex-1-en **42m** verunreinigt. Nach Aufarbeitung wurde der Gehalt der ¹³C-NMR-Probe an Li⁺ zu 1.43 mmol (AAS) und an Br⁻ zu 0.84 mmol bestimmt.

¹H-NMR (THF): s. Tabelle 6.2 (folgende Doppelseite).

¹³C-NMR (THF, -82.5±1.1°C): δ = 211.2 (s, τ/2=6 Hz, α-C), 163.5 (s, C-1), 134.3 (s, C-10), 130.4 (s, C-9), 128.8 (d, C-5), 127.6 (d, C-3), 127.1 und 124.7 (2 d, C-6 und C-7 ?), 121.9 (d, C-2), 116.8 (d, C-8), 113.2 (d, C-4), 111.9 (t, β-C). Im Rahmen der Meßgenauigkeit zeigen diese Werte im Bereich von -36°C bis -129°C keine Abhängigkeit von der Konzentration (0.33 M und 0.18 M) und der Temperatur. Das Signal von C-α blieb bis -130°C ein verbreitertes Singulett, bei noch tieferen Temperaturen erstarrte die Probe. Die Verschiebungen der Signale C-2 bis C-8 ist unsicher, da **41m** nicht rein vorlag.

Weitere Ansätze lieferten die übrigen Werte der Tabelle 6.2. Bei der vorsichtigen Zugabe von 5 - 10 Vol-% TMEDA zur Reaktionslösung fiel LiBr aus. Zur konstitutionellen Sicherung der Vinylolithiumverbindung **41m** wurde jeweils bei tiefer Temperatur mit tert-Butanol protoniert, mit CH₃OD deuteriert oder mit Trimethylchlorsilan zum 1-(1-Naphthyl)-1-trimethylsilylethen **47m** (s. unten) umgesetzt.

2-(1-Naphthyl)-hex-1-en 42m:

¹H-NMR (THF): δ = 5.33 und 5.00 (AB-System der olefin. Protonen, ²J=1.5 Hz).

Tabelle 6.2: ^1H -NMR-Parameter der Verbindung 41m (chemische Verschiebungen δ in ppm, Halbwertsbreiten $\tau/2$ in Hz)

Lösungsmittel	1 aromat. $\text{H}^{\text{a)}$	aromat. Protonen 1 aromat. $\text{H}^{\text{b)}$	übrige	olefin. Protonen		
				δ	syn-H $\tau/2$	anti-H $\tau/2$
$\text{THF}^{\text{c)}$ (Raumtemperatur)	8.16 (mc)	6.68 (dd, $J=6$ und 2 Hz)	7.37, 7.05 (2 mc)	—	5.53 (breit)	—
$\text{THF}^{\text{c)}$ (-62°C)	8.15 (mc)	6.43 (dd, $J=6.5$ und 2 Hz)	7.38, 7.03 (2 mc)	5.81 (d, $J=8.5$ Hz)	2.2 (d, $J=8.5$ Hz)	2.2
Hexan/THF (ca. 4:1)	8.01 (mc)	6.65 (dd, $J=$ 5.7 und 2.7 Hz)	7.48, 7.10 (2 mc)	6.01 (d, $J=6.7$ Hz)	1.2 (d, $J=6.7$ Hz)	1.4
C_6D_6 /Hexan/THF (3:2:1)			7.60, 7.23 (2 mc)	—	6.38 (s, $\tau/2=2.4$ Hz)	—
C_6D_6 /Hexan/THF (6:4:1)	8.33		7.58, 7.24 (2 mc)	6.42 (d, $J=6.3$ Hz)	3.0 (d, $J=6.3$ Hz)	3.0
Ether	8.05 (mc)	6.65 (dd, $J=6$ und 1 Hz)	7.50, 7.20 (2 mc)	6.06 (d, $J=6.2$ Hz)	3.0 (d, $J=6.2$ Hz)	3.1 (d, $J=6.2$ Hz)

Tabelle 6.2 (Fortsetzung)

Lösungsmittel	aromat. Protonen 1 arom. H ^{a)}		übrige	olefin. Protonen		
	1 arom. H ^{a)}	1 arom. H ^{b)}		δ	syn-H τ/2	anti-H τ/2
TMEDA		6.70 (dd, J=6 und 3 Hz)	7.55, 7.18 (2 mc)	6.08 (d, J≈7 Hz)	5.35 (d, J≈7 Hz)	
Hexan/C ₆ D ₆ (2:3)	7.85 (d, J=8 Hz)	6.62 (d, J=7 Hz)	7.48, 7.15 (2 mc)	6.20 (d, J=4.4 Hz)	6.05 (d, J=4.4 Hz)	7.0
Pentan		6.49 (d, J=7 Hz)	7.63 ^{d)} , 7.20 ^{e)}	6.08 (d, J=4.5 Hz)	2.0 (d, J=4.5 Hz)	2.6 (d, J=4.5 Hz)

Bemerkungen: **a)** vermutlich peri-H; **b)** vermutlich ortho-H; **c)** Im Rahmen der Meßgenauigkeit zeigen diese Werte im Bereich von +27°C bis -77°C keine Temperaturabhängigkeit. Die Koaleszenz-Temperatur der olefinischen Signale liegt bei ca. -19°C; **d)** d, J=8.5 Hz, 2 arom. H; **e)** mc, 5 arom. H.

1-(1-Naphthyl)-1-trimethylsilylethen (47m)

2.5 ml einer ca. 0.2-molaren Lösung der Vinylolithiumverbindung 41m in Ether wurden bei -78°C mit 0.5 ml Trimethylchlorsilan versetzt, nach Erwärmen auf Raumtemperatur in 50 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und 2 mal mit je 50 ml 2n NaOH geschüttelt. Nach Trocknen über Na_2SO_4 , Abziehen des Lösungsmittels und Mikrodestillation bei 190°C Badtemperatur/11 Torr wurden 105 mg (0.5 mmol, 100% d.Th.) nur minimal verunreinigtes 1-Naphthyl-1-trimethylsilylethen 47m erhalten.

Sdp.: ca. $155^{\circ}\text{C}/11$ Torr (bestimmt in evakuierter und abgeschmolzener Kapillare im Schmelzpunktsblock).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 7.65 und 7.25 (2 mc), 6.90 (dd, J = 6.5 und 0.8 Hz, 1 arom.H), 5.82 (d, J = 3.8 Hz, olefin. anti-H), 5.70 (d, J = 3.8 Hz, olefin. syn-H), 0.09 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

Versuchte Synthese von 1-(1-Naphthyl)vinyl-tributylstannan 54 über 1-(1-Naphthyl)vinyl-magnesiumbromid

0.5 g (20 mmol) Magnesiumpulver wurden unter Schutzgas in 20 ml absol. THF in einem ausgeheizten Schlenkkolben mit Septum vorgelegt und aus einer Spritze tropfenweise mit 4.60 g (20 mmol) des Vinylbromids 2m versetzt. Die Reaktion wurde im Ultraschallbad durchgeführt; nach Zugabe von 0.050 ml Ethylenbromid mit der Spritze direkt in das Mg startete sie sofort. Diese Methode (Mg-Pulver, Ultraschall, Starten wie vorstehend wenn nötig) hat sich bei der Synthese von Grignardverbindungen **sehr bewährt!** Nach 3 Stunden im Ultraschallbad (davon die letzte Stunde $+60^{\circ}\text{C}$) und anschließendem Abkühlen fielen große farblose, in THF, Ether und Ether/HMPT 5:3 unlösliche Kristalle des MgBr_2 -THF-Etherates aus.

15 ml der THF-Lösung wurden langsam zu 5 ml frisch destilliertem Tributylzinnchlorid zugetropft und 14 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Standard-Aufarbeitung und Destillation der erhaltenen braunen, viskosen Masse wurde lediglich ein 1:1-Gemisch von 1-Vinyl- und 1-Ethinylnaphthalin 3m und 10c und (vermutlich) Bis-Tributylzinnoxid isoliert, das sich durch Mikro-Destillation nicht weiter trennen ließ.

1-Ethinylnaphthalin:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 8.33 (m, H-8), 3.40 (s, Alkin-H).

Versuchte Darstellung von 1-⁶Lithio-1-(9-anthryl)-ethen (41o)

0.86 g (3.0 mmol) 1-Brom-1-(9-anthryl)-ethen **2o** wurden in 8.0 ml absol. Ether gelöst (**2o** löste sich nicht in 20 ml Pentan) und bei -78°C mit 1.2 Äquivalenten (⁶Li)n-Butyllithium (1.25 molar in Pentan) versetzt. Nach 40 Minuten bei Raumtemperatur waren neben Edukt ¹H-NMR-spektroskopisch nur 9-Vinylanthracen **3o** und nicht definierte Verunreinigungen nachzuweisen. Protonierung mit tert-Butanol führte in unaufgeklärter Weise zur Zersetzung.

9-Vinylanthracen **3o**:

¹H-NMR (Ether): δ = 5.75 (dd, ³J_{Cis}=11.5 Hz, ²J=2 Hz, olefin. syn-H), 5.48 (dd, ³J_{trans}=17.5 Hz, ²J=2 Hz, olefin. anti-H).

Versuchte Darstellung von 1-Lithio-1-(9-anthryl)-prop-1-en (41p)

0.19 g (0.64 mmol) 1-Brom-1-(9-anthryl)-prop-1-en **2p** (verunreinigt mit 9-(1-Propinyl)-anthracen) wurden in 2.0 ml absol. Pentan gelöst und bei -78°C mit 1.5 Äquivalenten n-Butyllithium (2.5-molar in Hexan) versetzt. Das Edukt war relativ schlecht in Pentan löslich und fiel trotz der vergleichsweise großen Lösungsmittelmenge beim Abkühlen zum Teil aus. Die Bildung der gewünschten Vinyllithiumverbindung **41p** konnte ¹H-NMR-spektroskopisch weder direkt, noch nach versuchter Derivatisierung mit Trimethylchlorsilan nachgewiesen werden.

2-Lithio-3,3-dimethylbut-1-en (41q)

2.35 g (14.4 mmol, 2.0 ml) 2-Brom-3,3-dimethylbut-1-en **2q** wurden in 15 ml Pentan gelöst und bei -78°C mit 1.5 Äquivalenten n-Butyllithium (2.6 M in Hexan) versetzt. Die Reaktion war erst nach 7 Tagen bei Raumtemperatur abgeschlossen. Lösungsmittel, n-Butylbromid und bereits gebildetes 3,3-Dimethylbut-1-en **3q** wurden bei Raumtemperatur/0.0001 Torr abgezogen und der Rückstand mit 3.0 ml Ether bei -78°C gelöst.

¹H-NMR (Pentan): δ = 6.18 und 5.72 (AB-System mit J=3 Hz).

¹H-NMR (Ether): δ = 5.97 (d, J=4.3 Hz, 1 olefin.H), 5.39 (d, J=4.3 Hz, 1 olefin.H).

¹H-NMR (THF/Hexan 3:1): δ = 5.92 und 5.21 (AB-System der olefin. Protonen, J=5 Hz).

^{13}C -NMR (Ether mit Locksubstanz C_6D_6 , -88.1°C): $\delta = 174.2$ (breit, $\alpha\text{-C}$), 113.3 (t, $^1\text{J}_{\text{CH}}=143$ Hz, $\beta\text{-C}$), 39.3 (breites s, quart. C), 31.8 (qm, $^1\text{J}_{\text{CH}}=124$ Hz, $^3\text{J}_{\text{CH}}=5$ Hz, CH_3); die Probe enthielt darüberhinaus 1-Lithio-3,3-dimethylbut-1-en 181 und 3,3-Dimethyl-but-1-en 3q^{257} , deren ^{13}C -NMR-Verschiebungen in Übereinstimmung mit der Literatur standen. Weitere Signale bei 215.9 und 74.8 ppm konnten nicht gedeutet werden. Die ^{13}C -NMR-Signale der Verbindung 41q zeigten im Rahmen der Meßgenauigkeit im Bereich zwischen -32°C und -88°C keine Temperaturabhängigkeit.

Nach 3 Monaten unter Argon hatte sich in der ^1H -NMR-Probe quantitativ 3,3-Dimethylbut-1-en 3q gebildet, welches auch durch Protonierung der ^{13}C -NMR-Probe mit Methanol bei -78°C erhalten wurde:

^1H -NMR (Ether): $\delta = 5.75$ (dd, $^3\text{J}_{\text{trans}}=17$ Hz, $^3\text{J}_{\text{cis}}=10$ Hz, vinylisches H), 4.80 (dd, $^3\text{J}_{\text{trans}}=17$ Hz, $^2\text{J}=1.5$ Hz, syn-H), 4.70 (dd, $^3\text{J}_{\text{cis}}=10$ Hz, $^2\text{J}=1.5$ Hz, anti-H); Im Rahmen der Meßgenauigkeit stehen die beobachteten Kopplungskonstanten in Übereinstimmung mit den von S. Alexander 258 vorhergesagten Werten (17.5 , 10.8 und 1.4 Hz).

Zu den ^{13}C -NMR-Verschiebungen des Olefins 3q vgl. Lit. 257 .

Bei einem weiteren Ansatz wurden 930 mg (5.71 mmol) 2q innerhalb von 100 Minuten portionsweise mit 1.9 mmol n -Butyllithium in 1.5 ml Hexan versetzt. Nach 19 Stunden bei Raumtemperatur war ein feiner Niederschlag ausgefallen, von dem der größte Teil der Mutterlauge abpipettiert wurde. Nach Zusatz von 1.4 ml absol. THF und weiteren 0.9 mmol Butyllithium in 0.5 ml Hexan bei -78°C entstand innerhalb von 10 Minuten bei Raumtemperatur quantitativ die Vinylolithiumverbindung 41q ; daneben konnten bereits 3,3-Dimethylbuten 3q , Acetaldehydenolat und Ethen als Solvolyseprodukte nachgewiesen werden. Diese Solvolyse war nach 47 Stunden bei Raumtemperatur fast vollständig.

Versuchte Darstellung von 3-Lithio-2,2-dimethyl-pent-3-en (41r)

Das Bromolefin 2r reagierte innerhalb von 17 Tagen bei Raumtemperatur nur spurenweise mit n -Butyllithium. Daher wurden 0.63 g (0.50 ml, 3.58 mmol) 3-Brom-2,2-dimethyl-pent-3-en 2r in 3.0 ml Pentan bei -78°C mit 2.2 Äquivalenten tert-Butyllithium in 11.9 ml Hexan/Pentan versetzt und auf Raumtemperatur erwärmt. Das Edukt hatte nach 24 Stunden abgereagert, der gebildete Niederschlag wurde entsprechend der Vorschrift auf S.169 isoliert. Aus der Mutterlauge ließ sich beim

Abkühlen auf -78°C eine 2. Charge erhalten. Diese Chargen wurden bei -78°C in je 3.5 ml Ether bzw. THF gelöst und bei dieser Temperatur aufbewahrt.

^1H -NMR (Ether): $\delta = 6.40$ (q, $J=6.5$ Hz, olefin.H vermutlich von **41r**). Das Spektrum wurde nach 2 Minuten bei Raumtemperatur registriert und enthielt weitere Signale bei $\delta = 7.10$ (t, $J=9.5$ Hz), 5.58 (breites s) und 5.05 (breites s), die nicht gedeutet werden konnten und von denen nach weiteren 3 Stunden bei -78°C nur noch das erste nachgewiesen wurde. Der Zusatz von Trifluoressigsäure führte zur Zersetzung und nicht zum gewünschten 2,2-Dimethyl-pent-3-en **3r**.

41r zersetzte sich in THF innerhalb von 3 Minuten bei Raumtemperatur und in Ether innerhalb von 3 Tagen bei -78°C vollständig in nicht geklärter Weise.

Li-Enolat des 3,3-Dimethyl-1-phenyl-butan-2-ons

^1H -NMR (THF): $\delta = 7.54$, 6.94, 6.61 (AA'BB'C-System der arom. Protonen, $^4J_{\text{O-O}}=2.23$ Hz, $^3J_{\text{O-m}}=7.64$ Hz, $^4J_{\text{O-p}}=1.13$ Hz, $^5J_{\text{O-m}}=0.60$ Hz, $^3J_{\text{O-p}}=7.29$ Hz, $^4J_{\text{m-m}}=1.63$ Hz). Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten wurden durch eine Simulation des Teilspektrums der aromatischen Protonen mit Hilfe des Computer-Programmes DAVIN¹⁷⁵ bestimmt; die Simulation zeigte auch, daß das Enolat nur minimal mit aromatischen Verbindungen verunreinigt war.

^{13}C -NMR (THF, $-61.4 \pm 1.2^{\circ}\text{C}$): $\delta = 176.0$ (s, $\alpha\text{-C}$), 144.2 (s, ipso-C), 128.6 (d, meta-C), 125.2 (d, ortho-C), 121.0 (d, para-C), 91.5 (d, $\beta\text{-C}$), 39.2 (s, quart. C), 29.8 (q, CH_3); weitere Signale bei 143.3 (s), 127.9 (d), 126.7 (d) und 92.0 (d) ppm (2. Konfigurations-Isomeres). Keine wesentliche Änderung zwischen -41°C und -114°C .

6.8. Versuche zur Shapiro-Reaktion

2,4,6-Trimethylbenzolsulfonylechlorid (66)

In einem 1l-Kolben mit Rührer, Tropftrichter und CaCl_2 -Rohr wurden 100 ml (721 mmol) Mesitylen in 500 ml CCl_4 vorgelegt und unter Eis-Kochsalz-Kühlung und heftigem Rühren innerhalb von 2 Stunden mit 120 ml (1.80 mol) Chlorsulfonsäure versetzt. Es wurde 45 Minuten bei Raumtemperatur nachgerührt und anschließend vorsichtig in dünnem Strahl auf viel zerstoßenes Eis gegossen. Die organische Phase wurde abgetrennt und mit 100 ml Wasser gewaschen, die wäßrige Phase 3-

mal mit je 150 ml CCl_4 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und, falls nötig, mit Al_2O_3 entfärbt. Bei ca. 30-40°C Badtemperatur wurden ca. 80% des Lösungsmittels im Vakuum abgezogen und die restliche Lösung zur Kristallisation weggestellt. Der entstandene Kristallbrei wurde abgenutscht, mit eiskaltem Pentan gewaschen und über P_2O_5 und Paraffin im Vakuum getrocknet. Durch weiteres Einengen ließ sich eine 2. Fraktion erhalten.

Ausbeute 127 g (581 mmol, 81% d.Th.; Lit.³⁰: 74% d.Th.).

Schmp.: 51-54°C (Lit.³⁰: 47-51°C).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 6.90 (s, 2 arom. H), 2.67 (s, 2 o- CH_3), 2.30 (s, p- CH_3).

2,4,6-Trimethylbenzolsulfonsäurehydrazid (67)

120.8 g (552 mmol) Sulfonylchlorid 66 wurden in 500 ml Benzol vorgelegt (Lit.¹⁹⁸: 1 g in 7 ml) und unter Eiskühlung und langsamen Rühren innerhalb von 2 Stunden mit 2.0 Äquivalenten (55.0 ml) 100proz. Hydrazinhydrat versetzt (Lit.¹⁹⁸: 2.5 Äquiv. 50proz.). Es wurde noch 2 Stunden bei ca. 0°C nachgerührt und über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen (Lit.¹⁹⁸: 30 Minuten Rückfluß). Der entstandene Brei wurde abgenutscht, mit Wasser gewaschen, abgepreßt und im Vakuumexsikkator über P_2O_5 oder CaCl_2 und Paraffin getrocknet. Das flockige Material war stets mit Benzol verunreinigt, was weitere Umsetzungen jedoch nicht störte.

Ausbeute 102.2 g, mit Benzol verunreinigt.

Schmp. 107-109°C (Zers.; Lit.¹⁹³: 115-116°C, Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 6.95 (s, 2 arom. H), 2.68 (s, 2 o- CH_3), 2.31 (p- CH_3).

Zu rasche Zugabe, zu heftiges Rühren oder ein größerer Hydrazinüberschuß führte zur teilweisen bis quantitativen Zersetzung unter Bildung von Mesitylsulfinsäure 69, Diimin und Stickstoff. Diese Disproportionierung erfolgt u.U. außerordentlich heftig.

Mesitylsulfonylhydrazon des o-Methylacetophenons (68b)

Nach Literaturangaben³⁰ wurden 35.4 g (165.0 mmol) 67 in 165 ml Methanol unter Zusatz von 3.3 ml konz. HCl mit 17.7 g (132.0 mmol) o-Methylacetophenon (1b) umgesetzt.

Ausbeute 37.2 g (112.6 mmol, 85% d.Th.; Lit.³⁰: 80%).

Schmp.: 115-119°C (Zers., Lit.³⁰: 118-119°C (Zers.)).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.18, 6.88 (mc und s, zusammen 6 arom. H), 2.55 (s, 2 o-CH₃ des Mesitylteils), 2.30 (s, p-CH₃), 2.08 (s, 2 CH₃ des Ketonteils).

Mesitylsulfonylhydrazon des 2,4,6-Trimethylacetophenons (68f)

Nach Literaturangaben³⁰ wurden 42.6 g (200.0 mmol) **67** in 200 ml Methanol unter Zusatz von 4.0 ml konz. HCl mit 26.0 g (160.0 mmol) 2,4,6-Trimethylacetophenon (**1f**) umgesetzt. Die Reaktion war nicht vollständig, es wurden etwa 40% des eingesetzten Hydrazids **67** zurückgewonnen.

Ausbeute 11.9 g (33.0 mmol, 21% d.Th.; Lit.³⁰: 60%).

Schmp.: 134-144°C (Zers., Lit.³⁰: 161.5-162.5°C (Zers.)).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.91 (s, 2 arom. H des Trimylteils), 6.85 (s, 2 arom. H des Ketonteils), 2.60 (s, 2 o-CH₃ des Trimylteils), 2.30 (s, p-CH₃ des Trimylteils und CH₃ des Ketons), 2.13 (s, p-CH₃ des Ketonteils), 1.95 (s, 2 o-CH₃ des Ketonteils); das Produkt ist vermutlich mit dem Z-Isomeren verunreinigt (Signale bei 7.15, 2.43 und 2.18 ppm).

In der älteren Literatur gelang es nicht, ein Phenylhydrazon²⁵⁹ oder Azin²⁶⁰ des 2,4,6-Trimethylacetophenons (**1f**) herzustellen. Die erfolgreiche Synthese eines 2,4-Dinitrophenylhydrazons ist vergleichsweise neueren Datums²⁶¹. Bei dem Versuch, **1f** mit Hydrazinhydrat zum Azin umzusetzen, trat in Übereinstimmung mit der Literatur²⁶⁰ keine Reaktion ein.

Mesitylsulfonylhydrazon des Butyrophenons (68l)

Nach Literaturangaben³⁰ wurden 13.4 g (62.5 mmol) **67** in 63 ml Methanol unter Zusatz von 1.3 ml konz. HCl mit 7.41 g (50.0 mmol) Butyrophenon (**1l**) umgesetzt.

Ausbeute 14.6 g (42.3 mmol; 85% d.Th.; Lit.³⁰: 80%).

Schmp.: 126-130°C (Lit.³⁰: 131-132°C).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.32 (s, 5 arom. H), 6.93 (s, 2 arom. H), 2.73 (s, 2 o-CH₃), 2.28 (s, 2 p-CH₃), 1.47 (mc, CH₂), 0.98 (t, J=7 Hz, CH₃).

Mesitylsulfonylhydrazon des 2-Propionynaphthalins (68y)

8.0 g (37.5 mmol) **67** wurden in 45 ml Methanol unter Zusatz von 1.5 ml konz. HCl suspendiert und in kleinen Portionen unter Rühren mit einer Suspension von 5.5 g (30.0 mmol) 2-Propionynaphthalin (**1y**) versetzt. Die Edukte gingen hierbei in Lösung. Nach Zugabe von etwa 80% des Ketons fiel so viel gelblichweißer Niederschlag aus, daß mit 10 ml Methanol verdünnt werden mußte. Der Niederschlag wurde abgesaugt (7.4 g Rohausbeute) und 3 mal aus Ethanol umkristallisiert; nichtsdestoweniger enthielt das so erhaltene Material mit Schmp. 127-129°C (Zers.) aber neben dem bisher unbekannten Hydrazon erhebliche Mengen an Mesitylsulfonylhydrazid **67**, das sich durch Umkristallisation nicht abtrennen ließ.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7.7 (breites mc, Naphthyl), 6.92 (s, arom. H des Trimylteils), 2.77 (s, 2 o- CH_3), 2.28 (s, p- CH_3).

Versuchte Herstellung des Mesitylsulfonylhydrazons von 9-Acetylanthracen (68o)

Es gelang nicht, das gewünschte Hydrazon **68o** aus **1o** analog der allgemeinen Literaturvorschrift³⁰ in Methanol, Ethanol oder in Eisessig herzustellen. **1o** reagierte auch nicht mit Hydrazinhydrat zum entsprechenden Azin. Es ist bekannt¹⁹⁹, daß 9-Acetylanthracen nicht mit Semicarbazid oder Hydroxylamin reagiert.

Mesitylsulfonylhydrazon des Pinakolons (68q)

In Literaturanalogie³⁰ wurden 13.4 g (62.5 mmol) **67** in 62.5 ml Methanol unter Zusatz von 1.25 ml konz. HCl mit 5.0 g (50 mmol, 6.64 ml) Pinakolon (**1q**) zum bisher unbekannten **68q** umgesetzt.

Ausbeute 12.8 g (43 mmol, 86% d.Th.)

Schmp.: 140-141°C (nach Umkristallisation aus Ethanol und Sublimation bei 105°C/10⁻⁴ Torr).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7.90 (scharf, NH), 6.79 (s, 2 arom. H), 2.60 (s, 2 o- CH_3), 2.25 (s, p- CH_3), 1.78 (s, CH_3), 0.98 (s, tert-Butyl); in der NMR-Probe konnte nach einem Tag bei Raumtemperatur eine teilweise Isomerisierung beobachtet werden: δ = 1.88 (s, CH_3), 1.11 (s, tert-Butyl), die Verschiebungen der übrigen Protonen wie oben. Das Isomerenverhältnis betrug ca. 1:3.

IR (KBr): 3255 und 3245 (2 scharfe NH), 2962, 1605, 1469, 1383, 1336, 1188, 1163, 1053, 1018, 920, 852, 725, 659, 590, 539 cm^{-1} .

$C_{15}H_{24}N_2O_2S$ (296.4): Ber. C 60.78 H 8.16 N 9.45
 Gef. C 60.87 H 8.14 N 9.33

Mesitylsulfonylhydrazon des 2,2-Dimethylpentan-2-ons (68r)

Nach Literaturangaben³⁰ wurden 30.0 g (140 mmol) **67** in 140 ml Methanol unter Zusatz von 2.8 ml konz. HCl mit 12.8 g (112 mmol) 2,2-Dimethylpentan-2-on (**1r**) umgesetzt. Das bisher unbekannte Hydrazon **68r** kristallisierte schlecht, erst bei Eiskühlung fielen 10.0 g (32 mmol, 29% d. Th.) aus. Einengen der Mutterlauge im Wasserstrahlvakuum bei Raumtemperatur lieferte weitere 7.0 g (25.8 mmol, 23% d.Th.) **68r**, Kühlung auf -30°C nochmals 7.0 g. Durch Abziehen des Lösungsmittels aus der Mutterlauge und Umkristallisation des Rückstandes aus wenig Methanol wurden 4.0 g **68r** erhalten. Diese 4. Fraktion war jedoch stärker verunreinigt.

Gesamtausbeute der ersten 3 Fraktionen: 24.0 g (83 mmol, 74% d.Th.).

Schmp.: 129.0-130.5°C (Zers; aus Ethanol und nachfolgender Sublimation bei 108°C/0.001 Torr).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.88 (s, 2 arom. H), 2.65 (s, 2 o-CH₃), 2.28 (s, p-CH₃), 2.17 (q, teilweise verdeckt, J≈7 Hz, CH₂), ca. 1.0 (t, teilweise verdeckt, J≈7 Hz, CH₃), 0.97 (s, tert-Butyl).

IR (KBr): 3251 (scharfes NH), 2967, 1604, 1373, 1338, 1325, 1163, 661, 589 cm⁻¹.

$C_{16}H_{26}N_2O_2S$ (310.5): Ber. C 61.90 H 8.44 N 9.02
 Gef. C 62.20 H 8.43 N 9.27

Mesitylsulfonylhydrazon des 3,3-Dimethyl-1-phenyl-butan-2-ons (68s)

7.7 g (36 mmol) **67** in 30 ml Methanol wurden unter gutem Rühren innerhalb von 2 Stunden mit einer Lösung von 6.1 g (29 mmol) des Iminhydrochlorids **5c** in 20 ml Methanol versetzt. Das bisher unbekannte Reaktionsprodukt wurde abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute 7.5 g (20 mmol, 70% d.Th.)

Schmp.: unscharfe Zersetzung oberhalb von 109°C.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.17, 6.86 (2 mc, 7 arom. H), 3.60 (s, CH₂), 2.40 (s, 2 o-CH₃), 2.28 (s, p-CH₃), 1.07 (s, tert-Butyl).

Mesitylsulfonylhydrazon des Acetons (68x)

In Literaturanalogie³⁰ wurden 13.4 g (63 mmol) **67** in 62.5 ml Methanol unter Zusatz von 1.25 ml konz. HCl mit 3.7 ml (50 mmol) Aceton zu **68x** umgesetzt.

Ausbeute 7.8 g (31 mmol, 62% d.Th.)

Roh-Schmp.: Zers. oberhalb von 114°C (Lit.²⁶² 174-194°C bei raschem Aufheizen)

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.90 (s, 2 arom. H), 2.65 (s, 2 o-CH₃), 2.27 (s, p-CH₃), 1.86, 1.79 (2 s, 2 CH₃).

Allgemeine Vorschrift zur Shapiro-Reaktion mit Mesitylsulfonylhydrazonen

4.0 mmol Hydrazon **68** wurden unter Schutzgas in 16.0 ml absol. THF gelöst und auf -78°C abgekühlt. Anschließend wurden unter Rühren innerhalb von 1-2 Minuten 3.0 Äquivalente (12.0 mmol) n-Butyllithium in Hexan aus der Spritze zugetropft und die klar orangefarbene Lösung des sofort deprotonierten Hydrazons auf Raumtemperatur erwärmt, wobei Farbvertiefung nach dunkelrot eintrat. Nach beendeter Stickstoffentwicklung konnte die gebildete Vinylithiumverbindung untersucht oder nach erneutem Abkühlen auf -78°C weiter umgesetzt werden. Als Nebenprodukt war stets das Sulfinsäuredianion **70** ¹H-NMR-spektroskopisch sichtbar. Durch Abziehen eines Teiles des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum mit einer zwischen-geschalteten, durch N₂fl gekühlten Falle ließ sich die erhaltene Lösung gegebenenfalls aufkonzentrieren.

Mit Methyllithium in Ether als Base bildeten die Hydrazone **68** zwar ebenfalls **70**, doch konnte die entsprechende Vinylithiumverbindung hierbei in keinem Fall nachgewiesen werden. Nach Derivatisierung wurden nur polymere Produkte gefunden.

Bei der Verwendung von LiI-haltigem Methyllithium fiel bei -78°C stets ein Niederschlag von LiI-THF-Etherat aus. Dieser Niederschlag ging beim Erwärmen auf Raumtemperatur in Lösung, brannte heftig mit roter Flamme unter Bildung einer hygroskopischen Asche und war sowohl in H₂O als auch in CCl₄ (!) löslich. Seine Konstitution wurde durch einen Blindversuch bestätigt, bei dem die verwendete Methyllithium-Lösung im entsprechenden Verhältnis mit absol. THF versetzt wurde. Beim Abkühlen auf -78°C fiel ebenfalls LiI-THF-Etherat aus.

1-Brom-1-phenylbut-1-en (2l) aus Butyrophenon-mesitylsulfonylhydrazon (68l)

(Derivatisierung mit Brom in Ethylenbromid)

1.4 g (4 mmol) Hydrazon **68l** in 16 ml THF wurden nach der allgemeinen Vorschrift auf S.206 mit 3.0 Äquivalenten n-Butyllithium in 10 ml Hexan umgesetzt. Nach erneutem Abkühlen auf -78°C versetzte man nacheinander mit 1.5 ml (17.4 mmol) Ethylenbromid und 1.0 ml (3.1 g, 20 mmol) Brom, erhitze mit 2 Spatelspitzen Zinkstaub 30 Minuten zum Sieden und arbeitete wäßrig auf. Das gebildete **2l** bestand überwiegend aus dem Z-Isomeren; es wurde kein 1,1,2-Tribromid nachgewiesen. Nach Destillation im Mikrokölbchen (Badtemperatur $130^{\circ}\text{C}/10$ Torr) war nur noch Z-**2l** vorhanden, verunreinigt mit ca. 10-20 mol% Ethylenbromid; Ausbeute 0.3 g. Zum $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum vgl. S.151.

Bei der Derivatisierung eines gleichartigen Versuches nur mit Ethylenbromid wurde ein ähnliches Ergebnis erzielt.

2-Brom-3,3-dimethylbut-1-en (2q) aus Pinakolon-mesitylsulfonylhydrazon (68q)

(Derivatisierung mit Brom)

9.4 g (32 mmol) Hydrazon **68q** in 120 ml THF wurden nach der allgemeinen Vorschrift auf S.206 mit 3.0 Äquivalenten n-Butyllithium in 64 ml Hexan umgesetzt. Nach beendeter N_2 -Entwicklung und erneutem Abkühlen auf -78°C derivatisierte man mit 3.3 ml (10.4 g, 64 mmol) Brom und arbeitete wäßrig auf. Die Fraktion der Neutralstoffe wurde über Na_2SO_4 getrocknet, das Lösungsmittel bei Raumtemperatur abgezogen und an einer kleinen Brücke fraktionierend destilliert. Das erhaltene **2q** war frei von 1,2,2-Tribom-3,3-dimethylbutan, enthielt jedoch noch Reste an THF und wurde an einer Mikropaltrrohrkolonne erneut destilliert, wobei der gewünschte Reinigungseffekt eintrat.

Ausbeute 1.2 g (7.7 mmol); In mehreren Versuchen betrug die Ausbeute an **2q** nach diesem Verfahren 24-26% d.Th.

Sdp.: $50-55^{\circ}\text{C}/92.5$ Torr (Lit.⁵⁰: $60^{\circ}\text{C}/100$ Torr).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 5.51 (d, $J=2$ Hz, 1 olefin.H), 5.29 (d, $J=2$ Hz, 1 olefin.H), 1.17 (s, tert-Butyl).

Als Nebenprodukt entstand 2-Brommethyl-4,6-dimethylbenzolsulfonat (s. unten), das in wechselnden Mengen anfiel. Die durch Shapiro-Reaktion hergestellte Vinylolithiumverbindung **41q** solvolysierte in einem Tag quantitativ zum 3,3-Dimethylbuten

3q, die Derivatisierung mußte daher sofort nach beendeter N₂-Entwicklung erfolgen.

2-Brommethyl-4,6-dimethylbenzolsulfonat (74)

Diese Verbindung trat stets als Abfangprodukt des in der Shapiro-Reaktion mit Mesitylsulfonylhydrazonen gebildeten Mesitylsulfinsäuredianions **70** bei Zusatz von Ethylenbromid oder Brom auf.

Die freie Säure wurde bei der wäßrigen Aufarbeitung durch Ansäuern der NaOH-Phase ausgefällt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Anschließend wurde sie mit NaOD in D₂O in ihr Natriumsalz überführt (sowohl das Sulfonat als auch die freie Säure sind unlöslich in CDCl₃ oder CCl₄):

¹H-NMR (D₂O/NaOD): δ = 7.32, 7.15 (2 breite s, arom.H), 3.62 (breites s, CH₂Br), 3.13 und 2.62 (2 s, 2 CH₃). Als Standard und zur Spektrometer-Stabilisierung diente externes TMS.

1,2,2-Tribrom-3,3-dimethylbutan (73)

¹H-NMR (CCl₄): δ = 4.18 (s, CH₂Br), 1.37 (s, tert-Butyl).

Das im NMR-Versuch aus **2q** durch Bromaddition erhaltene 1,2,2-Tribrom-3,3-dimethylbutan ist bisher unbekannt. Durch Zugabe von Zinkstaub und 3.5stündiges Sieden in CCl₄ konnte es zu etwa einem Drittel in das Bromolefin **2q** zurückverwandelt werden.

3-Brom-4,4-dimethylpent-2-en (2r) aus Mesitylsulfonylhydrazon **68r** (Derivatisierung mit 1,2-Dibromethan)

1.2 g (4 mmol) des Hydrazons **68r** in 40 ml THF wurden nach der allgemeinen Vorschrift auf S.206 mit 3.0 Äquivalenten n-Butyllithium in 9 ml Hexan umgesetzt. Nach beendeter N₂-Entwicklung und erneutem Abkühlen auf -78°C derivatisierte man mit 2.0 ml (23 mmol) 1,2-Dibromethan und arbeitete wäßrig auf. Im Rohprodukt betrug das Isomerenverhältnis des in geringer Menge gebildeten **2r** ca. 2:1 (E:Z). Nach Destillation im Mikrokölbchen (Badtemperatur $\geq 45^\circ\text{C}/18$ Torr) wurden ca. 0.5 ml einer Mischung von **2r** und Ethylenbromid erhalten. **2r** war hierin ca. 0.4-0.5 molar (durch NMR-Integration gegen den ¹³C-Satelliten des Ethylenbromids bestimmt), die Ausbeute betrug demnach ca. 5% d.Th. (E:Z nun ca. 4:3).

(Z)-3-Brom-4,4-dimethylpent-2-en (**Z-2r**; **E-2r** s. S.156):

$^1\text{H-NMR}$ (Ethylenbromid): δ = 5.92 (q, $J=8$ Hz, olefin.H), 1.69 (d, $J=8$ Hz, CH_3), 1.27 (s, tert-Butyl).

2-Methyl-3-phenyl-but-3-en-2-ol (72a) aus Acetophenon-mesitylsulfonylhydrazon **68a**

1.83 g (5.8 mmol) **68a** in 10 ml THF wurden nach der allgemeinen Vorschrift auf S.206 mit 3 Äquivalenten n-Butyllithium in Hexan umgesetzt. Nach beendeter N_2 -Entwicklung und erneutem Abkühlen auf -78°C derivatisierte man mit überschüssigem Aceton und arbeitete wäßrig auf, wobei die mit Ether versetzte Reaktionsmischung zuerst basisch ausgeschüttelt wurde, da sich sonst das Thialacton **71** nicht abtrennen ließ. Nach Mikrodestillation bei 0.1 Torr/ 80 – 160°C Badtemperatur (Lit.³⁰: 150°C Badtemperatur/10 Torr) wurden 0.55 g öliges **72a** (3.4 mmol, 59% d.Th., Lit.³⁰: 39%) erhalten, das bei Raumtemperatur zu farblosen Kristallen erstarrte.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 7.15 (s, 5 arom.H), 5.33 (d, $J=2$ Hz, 1 olefin.H), 4.83 (d, $J=2$ Hz, 1 olefin.H), 1.33 (s, 2 CH_3).

2,4,4-Trimethyl-3-methyliden-pentan-2-ol (72q) aus Pinakolon-mesitylsulfonylhydrazon **68q**

1.19 g (4.0 mmol) **68q** in 16 ml THF wurden nach der allgemeinen Vorschrift auf S.206 mit 3 Äquivalenten n-Butyllithium in 10 ml Hexan umgesetzt. Nach beendeter N_2 -Entwicklung und erneutem Abkühlen auf -78°C derivatisierte man mit 2.0 ml (27.2 mmol) Aceton und arbeitete wäßrig auf (s. hierzu auch **72a**). Trotz zweimaliger Destillation in einer Mikrodestillationsapparatur (70 – 100°C Badtemperatur/17 Torr) gelang es nicht, den mitentstandenen Diacetonalkohol destillativ abzutrennen.

Ausbeute 0.4 g (3.1 mmol, 78% d.Th.).

Säulenchromatographie an basischen Al_2O_3 (Akt. IV) mit CCl_4 als Elutionsmittel lieferte dann den Allylalkohol **72q**:

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 4.82 (s, 1 olefin.H), 4.75 (s, 1 olefin.H), 1.40 (s, 2 CH_3), 1.21 (s, 3 CH_3); in Benzol betragen die chemischen Verschiebungen (in gleicher Reihenfolge) 4.87, 4.74 und 1.27 (5 CH_3) ppm, eine ^2J -Kopplung der olefinischen Protonen ließ sich nicht erkennen.

Es gelang nicht, den bisher unbekannten Allylalkohol **72q** in hinreichender Menge analysenrein zu erhalten.

Cyclischer Sulfinssäureester **71**

Diese Verbindung trat bei Derivatisierung mit Aceton stets als Abfangprodukt des Mesitylsulfinssäure-Dianions **70** auf³⁰. Das intermediär gebildete Additionsprodukt cyclisierte beim Ansäuern.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 6.79 (breites s, 1 arom. H), 6.72 (breites s, 1 arom. H), 3.44 (d, J=15 Hz, 1 H von CH₂), 2.63 (d, J=15 Hz, 1 H von CH₂), 2.41, 2.24, 1.57, 1.12 (4 s, 4 CH₃); zu den abweichenden Verschiebungen in CDCl₃ vgl. Lit.³⁰.

3-Ethyliden-4,4-dimethyl-pentan-2-ol (**75**) aus Mesitylsulfonylhydrazon **68r**

1.55 g (5.0 mmol) **68r** in 25 ml THF wurden nach der allgemeinen Vorschrift auf S.206 mit 3 Äquivalenten n-Butyllithium in 10 ml Hexan umgesetzt. Nach beendeter N₂-Entwicklung und erneutem Abkühlen auf -78°C derivatisierte man mit 10.0 ml Acetaldehyd (Darstellung aus Paraldehyd s. unten) und arbeitete wäßrig auf. Nach zweimaliger Destillation in einer Mikrodestillationsapparatur (70-100°C Badtemperatur/13 Torr) wurde ein nur noch gering mit Paraldehyd verunreinigter Allylalkohol **75** erhalten.

Ausbeute 0.15 g (1.2 mmol, 24% d.Th.).

¹H-NMR (CCl₄): δ = 5.32 (q, J=7 Hz, 1 H), 4.44 (q, J=6.5 Hz, 1 H), 2.94 (breit, OH), 1.80 (d, J=7 Hz, 1 CH₃), 1.33 (d, J=6.5 Hz, 1 CH₃), 1.00 (s, tert-Butyl); Signale des in geringer Menge ebenfalls entstandenen 2. Isomeren (vermutlich Z) befinden sich bei 6.61 (q, J=7 Hz) und 1.17 ppm (s, tert-Butyl).

Bei einem 2. Ansatz im größeren Maßstab ließ sich **75** zwar nachweisen, nicht aber rein erhalten. Die aus **68r** erhaltene Vinylolithiumverbindung **41r** reagierte nicht mit Paraldehyd. **75** wird auch durch Reduktion des 3-tert-Butyl-pent-3-en-2-ons mit LiAlH₄ erhalten²⁶³. Letzteres entsteht neben anderen Produkten bei der säurekatalysierten Umlagerung von 3-Ethyl-4,4-dimethyl-pent-1-in-2-ol (l.c.).

Acetaldehyd aus 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-trioxan (Paraldehyd)

Der im vorstehenden Versuch benötigte Acetaldehyd wurde aus 200 ml Paraldehyd durch Zugabe eines Tropfens conc. H_2SO_4 und langsame Destillation (handwarmes Wasserbad) des im Gleichgewicht stehenden Acetaldehyds in eine mit Eis/Kochsalz-Mischung gekühlte Vorlage erhalten. Der gebildete Acetaldehyd wurde über K_2CO_3 im Kühlschrank aufbewahrt und enthielt nur ca. 2-3 mol-% Paraldehyd.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 9.63 (q, $J=3.0$ Hz, CHO), 2.17 (d, $J=3.0$ Hz, CH_3).

Semicarbazon des Acetophenons (76a)

Die Darstellung erfolgte nach "Organikums"-Vorschrift^{2 6 4} aus 6.5 g (59 mmol) Semicarbazid-hydrochlorid und 5.8 ml (6.0 g, 50 mmol) Acetophenon. Das Produkt fiel in Form großer farbloser Kristalle an.

Ausbeute: 6.2 g (35 mmol, 70% d.Th.).

Schmp.: 194-197°C (Zers., Lit.^{2 6 5}: 195-198°C)

Semicarbazon des Butyrophenons (76l)

Die Darstellung erfolgte nach "Organikums"-Vorschrift^{2 6 4} aus 3.9 g (35 mmol) Semicarbazid-hydrochlorid und 4.4 ml (4.5 g, 30 mmol) Butyrophenon. Das Produkt fiel in Form großer farbloser Nadeln an.

Ausbeute: 4.1 g (20 mmol, 66% d.Th.).

Schmp.: 184-187°C (Lit.^{2 6 6}: 188°C).

7. Literaturverzeichnis

- 1) S. Bywater, P. Lachance, D.J. Worsfold, J. Phys. Chem. **79** (1975) 2148; I.P.C.M. van Dongen, H.W.D. van Dijkman, M.J.A. de Bie, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **93** (1974) 29; M.H. Chrisholm, S. Godleski, Progress in Inorg. Chem. **20** (1976) 304, 341; R.N. Young, Progress in NMR-Spectroscopy **12** (1978) 261.
- 2) R.K. Harris, B.E. Mann, NMR and the Periodic Table, Academic Press, London, New York 1978; D.H. O'Brien, Comprehensive Carbanion Chemistry (E. Buncl, T. Durst, Ed.) S.271, Elsevier Sc. Pub. Comp., Amsterdam 1980; B.E. Mann, B.F. Taylor, ¹³C-NMR-Data for Organometallic Compounds, Academic Press, London 1981.
- 3) D.J. Cram, Fundamentals of Carbanion Chemistry, Academic Press, New York, London 1965; M. Szwarc, Ions and Ion Pairs in Organic Reactions Vol.1, Wiley-Interscience, New York 1972; M. Schlosser, Polare Organometalle, Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1973.
- 4) D.Y. Curtin, E.E. Harris, J. Am. Chem. Soc. **73** (1951) 2716, 4519.
- 5) E.A. Braude, J.A. Coles, J. Chem. Soc. **1951**, 2078.
- 6) D.Y. Curtin, J.W. Crump, J. Am. Chem. Soc. **80** (1958) 1922.
- 7) C.S. Johnson, N.A. Weiner, J.S. Waugh, D. Seyferth, J. Am. Chem. Soc. **83** (1961) 1306.
- 8) D. Seyferth, L.G. Vaughan, J. Am. Chem. Soc. **86** (1964) 883.
- 9) A.S. Dreiding, R.J. Pratt, J. Am. Chem. Soc. **76** (1954) 1902.
- 10) F.G. Bordwell, P.S. Landis, J. Am. Chem. Soc. **79** (1957) 1593.
- 11) D.Y. Curtin, H.W. Johnson, jr., E.G. Steiner, J. Am. Chem. Soc. **77** (1955) 4566.
- 12) D.Y. Curtin, W.J. Koehl, jr., J. Am. Chem. Soc. **84** (1962) 1967; D.Y. Curtin, W.J. Koehl, jr., Chem. Ind. (London) **1960**, 262.
- 13) E.J. Panek, B.L. Neff, Hounq Chu, M.G. Panek, J. Am. Chem. Soc. **97** (1975) 3996.
- 14) G. Binsch, E.L. Eliel, H. Kessler, Angew. Chemie **83** (1971) 618.
- 15) E.L. Eliel, J. Chem. Educ. **48** (1971) 163.
- 16) E. Lattke, Dissertation, Universität München, 1976.
- 17) R. Knorr, E. Lattke, Tetrahedron Lett. **45** (1977) 3969.
- 18) Zitat 16), dort S.138.

- 19) a) H.O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, ^{13}C -NMR-Spektroskopie, S.88ff, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1984, und dort zit. Literatur. b) H. Günther, NMR-Spektroskopie, 2.Aufl., S.69ff, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1983.
- 20) D. Seebach, R. Hässig, J. Gabriel, Helv. Chim. Acta **66** (1983) 308.
- 21) P.D. Bartlett, S.J. Tauber, W.P. Weber, J. Am. Chem. Soc. **91** (1969) 6362; P.D. Bartlett, C.V. Goebel, W.P. Weber, J. Am. Chem. Soc. **91** (1969) 7425.
- 22) L.D. McKeever, R. Waack, M.A. Doran, E.B. Baker, J. Am. Chem. Soc. **90** (1968) 3244; L.D. McKeever, R. Waack, M.A. Doran, E.B. Baker, J. Am. Chem. Soc. **91** (1969) 1057; L.D. McKeever, R. Waack, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1969**, 750.
- 23) S. Bywater, P. Lachance, D.J. Worsfold, J. Phys. Chem. **79** (1975) 2148.
- 24) D. Seebach, H. Siegel, K. Müller, K. Hiltbrunner, Angew. Chemie **91** (1979) 844; H. Siegel, K. Hiltbrunner, D. Seebach, Angew. Chemie **91** (1979) 845; D. Seebach, R. Hässig, J. Gabriel, Helv. Chim. Acta **63** (1980) 2046.
- 25) G. Fraenkel, A.M. Fraenkel, J.J. Geckle, F. Schloss, J. Am. Chem. Soc. **101** (1979) 4745; G. Fraenkel, M. Henrichs, J.M. Hewitt, B.M. Su, M.J. Geckle, J. Am. Chem. Soc. **102** (1980) 3345.
- 26) J. Mehlstäubl, Dissertation, Universität München, 1985.
- 27) F.R. Grüger, Dissertation, Universität München, 1986.
- 28) R.H. Shapiro, Org. React. **23** (1975) 405.
- 29) K.J. Kolonko, R.H. Shapiro, J. Org. Chem. **43** (1978) 1405.
- 30) U. v.Roman, Diplomarbeit, Universität München, 1982.
- 31) S.H. Bertz, G. Dabbagh, J. Org. Chem. **48** (1983) 116.
- 32) A.R. Chamberlin, J.E. Stemke, F.T. Bond, J. Org. Chem. **43** (1978) 147; A.R. Chamberlin, F.T. Bond, J. Org. Chem. **43** (1978) 154; A.R. Chamberlin, F.T. Bond, Synthesis **1979**, 44.
- 33) Übersicht: H.U. Reißig, Nachr. Chem. Tech. Lab. **34** (1986) 1066.
- 34) R. Stroh, in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller, Ed.), 4.Aufl. Bd. V/3, S.912, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1962 und dort zitierte Literatur.
- 35) A. Roedig, in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller, Ed.), 4.Aufl. Bd. V/4, S.434, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1960 und dort zitierte Literatur.
- 36) A.V. Grosse, N.V. Ipatieff, J. Org. Chem. **8** (1943) 438.
- 37) A. Faworsky, T. Welitzschkowsky, J. Pr. Chem. Ser. 2 **88** (1913) 673.

- 38) J.P. Withbaut, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **50** (1931) 316.
- 39) W. Taylor, J. Chem. Soc. **1937**, 304, 307.
- 40) H. Neumann, D. Seebach, Chem. Ber. **111** (1978) 2785.
- 41) K. Yates, G. Mandrapilas, J. Org. Chem. **45** (1980) 3892.
- 42) Ch. Dufraisse, Ann. Chim. Ser. 9, **17** (1922) 138, 173.
- 43) J. Cousseau, Synthesis **1980**, 805.
- 44) R.H. Smithers, J. Org. Chem. **43** (1978) 2833.
- 45) A. Roedig, in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller, Ed.), 4.Aufl. Bd. V/4, S.502, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1960 und dort zitierte Literatur.
- 46) T.H. Chan, P.W.K. Lau, W. Mychajlowskij, Tetrahedron Lett. **1977**, 3317.
- 47) L.A. Paquette, W.E. Fristad, D.S. Dime, Th.R. Bailey J. Org. Chem. **45** (1980) 3017.
- 48) H.C. Brown, T. Hamaoka, N. Ravindran, J. Am. Chem. Soc. **95** (1973) 6456.
- 49) E. Napolitano, R. Fiasci, E. Mastrorilli, Synthesis **1986**, 122.
- 50) A. Pross, S. Sternhell, Austr. J. Chem. **24** (1971) 1437.
- 51) A. Roedig, in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller, Ed.), 4.Aufl. Bd. V/4, S.457, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1960 und dort zitierte Literatur.
- 52) A. Roedig, in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller, Ed.), 4.Aufl. Bd. V/4, S.500, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1960 und dort zitierte Literatur.
- 53) G. Baddeley, J. Chem. Soc. **1944**, 232, 235.
- 54) S.F. Birch, R.A. Dean, F.A. Fidler, R.A. Lowry, J. Am. Chem. Soc. **71** (1949) 1362-1365.
- 55) K. v. Auwers, M. Lechner, H. Bundesmann, Chem. Ber. **58** (1925) 36, 47.
- 56) G. Mario, H.C. Brown, J. Am. Chem. Soc. **81** (1959) 5929.
- 57) Organikum, 15. Aufl., S.404, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977.
- 58) E.A. Braude, R.L. Erskin, J. Chem. Soc. **1956**, 4637.
- 59) P. DeJong, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **61** (1942) 539.
- 60) R. Scholl, F. Kazcer, Chem. Ber. **36** (1903) 327.
- 61) N.C. Cook, W.C. Percival, J. Am. Chem. Soc. **71** (1949) 4141.

- 62) W.M. Foley, F.J. Welsh, E.M. Lacombe, H.S. Mosher, J. Am. Chem. Soc. **81** (1959) 2779.
- 63) J.E. Dubois, M. Boussu, C. Lion, Tetrahedron Lett. **1971**, 829.
- 64) Imin: H.Hauer, Dissertation, Universität München, 1985; Keton: H.O. House, E.J. Grubbs, J. Am. Chem. Soc. **81** (1959) 4733.
- 65) F. Huet, A. Lechevallier, M. Pellet, J.M. Conica, Synthesis **1978**, 63.
- 66) C. Glaser, Liebigs Ann. Chem. **154** (1870) 137.
- 67) C.F. Koelsch, J. Am. Chem. Soc. **54** (1932) 2045, 2046.
- 68) J. Meisenheimer, W. Schlickemaier, Liebigs Ann. Chem. **456** (1927) 144, 146.
- 69) E.D. Hughes, C.K. Ingold, J. Chem. Soc. **1933**, 6974.
- 70) E. Lattke, R. Knorr, Chem. Ber. **114** (1981) 1600.
- 71) C.F. Koelsch, J. Am. Chem. Soc. **54** (1932) 2487.
- 72) Zitat 57), dort S.321.
- 73) W. Taylor, J. Chem. Soc. **1937**, 343.
- 74) R. Wilkinson, J. Chem. Soc. **1931**, 3057.
- 75) Ch. Dufraisse, J.E. Viel, Bull. Soc. Chim. Fr. Ser. 4 **37** (1925) 874.
- 76) M. Müllly, J. Zsindely, H. Schmid, Chimia **28** (1974) 62.
- 77) H. Zimmer, P.J. Bercz, O.J. Maltenieks, M.W. Moore, J. Am. Chem. Soc. **87** (1965) 2777.
- 78) H. Zimmer, K.R. Hickey, R.J. Schumacher, Chimia **28** (1974) 656.
- 79) L.F. Fieser, M. Fieser, Reagents For Organic Synthesis Vol.1, S.301, J. Wiley & Sons, Inc. NY, London, Sidney 1967; Vol.2, S.166 f,(1969); Vol.3, S.123 f,(1972); Vol.4, S.195 f, (1975), J.Wiley Interscience, NY, Toronto, London, Sidney, und dort zit. Literatur.
- 80) K. Yates, J.J. Perié, J. Org. Chem. **39** (1974) 1902.
- 81) K. Yates, G. Mandrapilias, J. Org. Chem. **45** (1980) 3902.
- 82) L. Anschütz, Liebigs Ann. Chem. **454** (1927) 71.
- 83) L. Anschütz, Chem. Ber. **77** (1944) 439.
- 84) E.J. Corey, J.E. Anderson J. Org. Chem. **32** (1967) 4160.
- 85) J. Glöde, H. Groß, Chem. Ber. **96** (1963) 1387.
- 86) J. Glöde, H. Groß, Z. Chem. **5** (1965) 178.
- 87) H.G. Henning, Z. Chem. **5** (1965) 103.
- 88) Z. Rappoport, P. Shulman, M. Thuval, J. Am. Chem. Soc. **100** (1978) 7041.

- 89) R. Adams, C.W. Theobald, J. Am. Chem. Soc. **65** (1943) 2208.
- 90) H. Gross, U. Karsch J. Prakt. Chem. **29** (1965) 315.
- 91) J. Glöde, H. Groß, Chem. Ber. **100** (1967) 1770.
- 92) F. Ramirez, Synthesis **1974**, 90 und dort zitierte Literatur.
- 93) E. Fluck, H. Gross, H. Binder, J. Glöde, Z. Naturforsch. **21b** (1966) 1125.
- 94) R.A.Y. Jones, A.R. Katritzky, Angew. Chem. **74** (1962) 60.
- 95) J. Schramm, Chem. Ber. **18** (1885) 350, 353.
- 96) A. Roedig, in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller, Ed.), 4.Aufl. Bd. V/4, S.113ff, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1960 und dort zitierte Literatur.
- 97) Ch. Dufraisse, Ann. Chim. Ser. 9, **17**, 138 (1922) 170ff.
- 98) Ch. Dufraisse, C. R. Acad. Sci. **172** (1921) 162.
- 99) R. Calas, R. Lalande, P. Mauret, J. Boissieras, C. R. Acad. Sci. **249** (1959) 1901; Chem. Abstr. **54** (1960) 14203.
- 100) K.N. Campbell, B.K. Campbell, Org. Synth. Coll. Vol. IV (1963) 763.
- 101) D. Reisdorf, H. Normant, Oranomet. Chem. Synth. **1** (1972) 393.
- 102) L.J. Smith, H.H. Hoehn, J. Am. Chem. Soc. **63** (1941) 1175.
- 103) T.H. Vaughn, R.R. Vogt, J.A. Nieuwland, J. Am. Chem. Soc. **56** (1934) 2120.
- 104) Y. Apeloig, W. Franke, Z. Rappoport, H. Schwarz, D. Stahl, J. Am. Chem. Soc. **103** (1980) 2770.
- 105) W.L. Collier, R.S. Macomber, J. Org. Chem. **38** (1973) 1367.
- 106) E. Grovenstein, jr., S.P. Theophilou, J. Am. Chem. Soc. **77** (1955) 3795.
- 107) B.K. Mereshkowsky, Liebigs Ann. Chem. **431** (1923) 119.
- 108) P. Maitte, Bull. Soc. Chim. Fr. **1959**, 499.
- 109) P.D. Bartlett, L.J. Rosen, J. Am. Chem. Soc. **64** (1942) 543.
- 110) R. Knorr, Chem. Ber. **113** (1980) 2441.
- 111) H. Günther, NMR-Spektroskopie, 2. Aufl., S.98f, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1983.
- 112) T.W. Gibson, P. Strassburger, J. Org. Chem. **41** (1976) 791.
- 113) R. Knorr, E. Lattke, E. Räpple, Chem. Ber. **114** (1981) 1581.
- 114) M.V. Bhatt, S.U. Kulkarni, Synthesis **1983**, 249.
- 115) A.C. Anderson, jr., F.J. Freenor, J. Am. Chem. Soc. **86** (1964) 5037.

- 116) R. Michels, W. Heitz, Makromol. Chem. **176** (1975) 245; Chem. Abstr. **82** (1975) 11251.
- 117) P. Volynskii, Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim. **11** (1979) 2528; Chem. Abstr. **92** (1980) 128341.
- 118) R. Fittig, I. Remessen, Liebigs Ann. Chem. **159** (1871) 129.
- 119) J.S. Buck, F.J. Zimmermann, Org. Synth. Coll. Vol. **2** (1943) 549.
- 120) U. Schmidt, P. Grafen, Liebigs Ann. Chem. **656** (1962) 97.
- 121) S. Fried, R.D. Kleene, J. Am. Chem. Soc. **62** (1940) 3258.
- 122) F.A. Cotton, G. Wilkinson, Anorganische Chemie, 3.Aufl., S.394, Verlag Chemie, Weinheim 1974.
- 123) D.E.C. Corbridge, The Structural Chemistry of Phosphorus, S.278ff, Elsevier Scientific Publishing Comp., Amsterdam, London, New York 1974.
- 124) W.J. Adams, L.S.J. Bartell, J. Mol. Struct. **8** (1971) 23.
- 125) G. Oddo, M. Tealdi, Gazz. Chim. Ital. **33** II (1903) 427, 436.
- 126) A.J. Popov, N.E. Skelly, J. Am. Chem. Soc. **76** (1954) 3916.
- 127) J. Gorzynski Smith, Synthesis **1984**, 629.
- 128) A.A. Akrem, A.M. Morseenkov, V.N. Dobrynin, Russ. Chem. Rev. **37** (1968) 448.
- 129) M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie, 2.Aufl. S.251, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1984.
- 130) s. Zitat 111), dort S.318.
- 131) A. Rieche, H. Groß, Chem. Ber. **92** (1959) 83.
- 132) K. Bock, Ch. Pedersen, P. Rasmussen, Acta Chem. Scand. Ser. B **30** (1976) 172.
- 133) H. Normant, Adv. Org. Chem. **2** (1960) 1.
- 134) H. Normant, Bull. Soc. Chim. Fr. **1972**, 2161.
- 135) D. Seyferth, Progr. Inorg. Chem. **3** (1962) 150f.
- 136) U. Schöllkopf, in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller, Ed.), 4. Aufl. Bd. XIII/1, S.134-160, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1970.
- 137) D. Seebach, K.H. Geiss, J. Organomet. Chem. Library **1** S.1-92, Elsevier, Amsterdam 1976.
- 138) Übersicht: J.F. Normant, J. Organomet. Chem. Library **1**, S.219 - 256, Elsevier, Amsterdam 1976.

- 139) Th. v.Roman, Diplomarbeit, Universität München 1982 und dort zit. Literatur.
- 140) G. Köbrich, H. Trapp, Chem. Ber. **99** (1966) 680.
- 141) C. Cahiez, D. Bernard, J.F. Normant, Synthesis **1976**, 245.
- 142) D. Seebach, H. Neumann, Chem. Ber. **107** (1974) 847.
- 143) E.J. Corey, D.J. Beames, J. Am. Chem. Soc. **94** (1972) 7210.
- 144) D.Y. Curtin, E.E. Harris, J. Am. Chem. Soc. **73** (1951) 4519.
- 145) M. Schlosser, Polare Organometalle, S. 39, Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1973.
- 146) CRC-Handbook of Chemistry and Physics, 57. Aufl., S. E-65, The Chemical Rubber Comp., Cleveland, Ohio 1976.
- 147) A.E. Borisov, N.V. Novikova, Izvest. Akad. Nauk. SSSR., Otdel. Khim. Nauk. **1957**, 1258-1260 (C.A. **52** (1957) 6238e).
- 148) D.J. Foster, E. Tobler, J. Am. Chem. Soc. **83** (1961) 851.
- 149) D. Seyferth, M.A. Weiner, J. Am. Chem. Soc. **83** (1961) 3583.
- 150) D. Seyferth, F.G.A. Stone, J. Am. Chem. Soc. **79** (1957) 515.
- 151) R. Knorr, private Mitteilung.
- 152) U. v.Roman, Computer-Programm MS, unveröffentlicht.
- 153) G.H. Fuller, U.S. At. Energy Comm. Nucl. Data Tables **1959**, 66, 68, 76.
- 154) L.H. Schwartzman, B.B. Corson, J. Am. Chem. Soc. **78** (1956) 322.
- 155) W. Kleeberg, G. Suchardt, Naturwissenschaften **44** (1957) 584.
- 156) L.H. Klemm, J.W. Sprague, H. Ziffer, J. Org. Chem. **20** (1955) 200, 204.
- 157) C. Pascual, J. Meier, W. Simon, Helv. Chim. Acta **48** (1969) 164.
- 158) T. Kobayashi, T. Arai, H. Sakuragi, K. Tokumara, C. Utsunomiya, Bull. Chem. Soc. Jpn. **54** (1981) 1658 und dort zit. Literatur.
- 159) Zitat 111), dort S.72.
- 160) T.E. Williams, jr., A. Streitwieser, jr. J. Am. Chem. Soc. **97** (1975) 2634.
- 161) P. Laszlo, Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. **3** (1967) 231.
- 162) Gurudata, J.B. Stothers, J.D. Talman, Can. J. Chem. **45** (1967) 731.
- 163) K.S. Dhani, J.B. Stothers, Can. J. Chem. **43** (1965) 510.
- 164) Zitat 111), dort S.101.
- 165) R. Knorr, Tetrahedron **17** (1981) 929.
- 166) Zitat 139), dort S.19.

- 167) E.M. Purcell, H.C. Torrey, R.V. Pound, Phys. Rev **69** (1946) 37.
- 168) F. Bloch, W.W. Hansen, M. Packard, Phys. Rev **69** (1946) 127.
- 169) H.S. Gutowsky, C.H. Holm, J. Chem. Phys. **25** (1956) 1228.
- 170) G. Binsch, "The Study of Intramolecular Rate Processes by Dynamic Nuclear Magnetic Resonance" in N.L. Allinger, E.L. Eliel, Topics in Stereochemistry, Bd. 3, S. 97, Interscience Publishers, New York 1968.
- 171) S. Alexander, J. Chem. Phys. **37** (1962) 967, 974 und dort zit. Literatur.
- 172) G. Binsch, Mol. Phys. **15** (1968) 469; G. Binsch, J. Am. Chem. Soc. **91**, (1969) 1304; D.A. Kleier, G. Binsch, J. Magn. Res. **3** (1970) 146; G. Binsch, H. Kessler, Angew. Chem. **92** (1980) 445.
- 173) Herrn Prof. Dr. G. Binsch danke ich für die Überlassung des Programmes.
- 174) C.W. Haigh, in E.F. Mooney, Ann. Reports on NMR Spectr. **4** (1971) 311; LAME77 ist eine von R. Knorr erweiterte Version des Programms LAME. LAME basiert auf dem älteren Programm LAOCOON von A.A. Bothner-By, S. Castellano, J. Chem. Phys. **41** (1964) 3863; s. auch D.F. DeTar, Computer Programs for Chemistry Bd.1, W.A. Benjamin Inc., New York, Amsterdam 1968; J.D. Swalen, in Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (J. Emsley, J. Feeney, L.H. Sutcliffe, Ed.) Bd.1, S.205, Pergamon Press, London 1966.
- 175) Herrn Dr. D. Stephenson danke ich für die Durchführung der Berechnung.
- 176) R. Knorr, E. Lattke, Chem. Ber. **114** (1981) 2116.
- 177) J.P.C.M. van Dongen, H.W.D. van Dijkman, M.J.A. deBie, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **93** (1974) 29.
- 178) D.A.R. Happer, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II **1984**, 1673.
- 179) Zitat 19a), dort S.115.
- 180) A.J. Jones, D.M. Grant, J.G. Russel, G. Fraenkel, J. Phys. Chem. **73** (1969) 1624.
- 181) G. Fraenkel, P. Pramanik, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1983**, 1527.
- 182) Th. v.Roman, geplante Dissertation, private Mitteilung.
- 183) A. Streitwieser, W.M. Padgett, J. Phys. Chem. **68** (1964) 2919.
- 184) H. Spiess, W.G. Schneider, J. Chem. Phys. **35** (1961) 2.
- 185) Zitat 19a), dort S. 88ff und dort zitierte Literatur; Zitat 19b), dort S.69ff.

- 186) V.R. Sandel, H.H. Freedman, J. Am. Chem. Soc. **85** (1963) 2328.
- 187) S.P. Patterman, I.L. Karle, G.D. Stucky, J. Am. Chem. Soc. **97** (1970) 1150.
- 188) H. Spiesecke, W.G. Schneider, Tetrahedron Lett. **1961**, 468; G. Fraenkel, R.E. Carter, A. McLachlan, J.H. Richards, J. Am. Chem. Soc. **82** (1960) 5846; T. Schaefer, W.G. Schneider, Can. J. Chem. **41** (1963) 966.
- 189) R.H. Shapiro, J.C. Duncan, J.C. Clapton, J. Am. Chem. Soc. **89** (1967) 471; R.H. Shapiro, J.C. Duncan, J.C. Clapton, J. Am. Chem. Soc. **89** (1967) 1442; R.H. Shapiro, M.J. Heath, J. Am. Chem. Soc. **89** (1967) 5734.
- 190) W.R. Bamford, T.S. Stevens, J. Chem. Soc. **1952**, 4735.
- 191) F.T. Bond, R.A. DiPietro, J. Org. Chem. **46** (1981) 1315.
- 192) A.R. Chamberlin, J.E. Stemke, F.T. Bond, J. Org. Chem. **43** (1978) 147.
- 193) N.J. Cusack, C.B. Reese, A.C. Risius, B. Roozpeikar, Tetrahedron **32** (1976) 2157.
- 194) D.C. Curry, B.C. Uff, N.D. Ward, J. Chem. Soc. Ser. C **1967**, 1120.
- 195) M.F. Lipton, R.H. Shapiro, J. Org. Chem. **43** (1978) 1409.
- 196) R. Lohrmann, H.G. Khorana, J. Am. Chem. Soc. **88** (1966) 829.
- 197) A. Newton, J. Am. Chem. Soc. **65** (1943) 2439.
- 198) O. Westphal, H. Feier, J. Fromme, Biochem Z. **326** (1954) 139.
- 199) M. Martinoff, M. Chauvin, M. Gramez, N. Lefèvre, Bull. Soc. Chim. France **1958**, 164.
- 200) G. Kaufman, F. Cook, H. Shechter, J. Bayless, L. Friedman, J. Am. Chem. Soc. **89** (1967) 5736.
- 201) R.H. Shapiro, M.F. Lipton, K.J. Kolonko, R.L. Buswell, L.A. Capuano, Tetrahedron Lett. **1975**, 1811.
- 202) M.F. Lipton, C.M. Sorensen, A.C. Sadler, R.H. Shapiro, J. Organomet. Chem. **186** (1980) 155.
- 203) M. Schlosser in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller, Ed.), 4. Aufl. Bd. V/1b, S. 190 ff, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1972.
- 204) ArbStoffVer., Anh. II, Nr.1.
- 205) CRC-Handbook of Chemistry and Physics, 57. Aufl., S. D-2, The Chemical Rubber Comp., Cleveland, Ohio 1976.
- 206) T.S. Patterson, J. Robertson, J. Chem. Soc. **125** (1924) 1526.
- 207) H. Finkelstein, Chem. Ber. **43** (1910) 1530.

- 208) P.E.M. Berthelot, C. R. Acad. Sci. **44** (1857) 1249; P.E.M. Berthelot, C. R. Acad. Sci. **54** (1862) 517.
- 209) R. Otto, J. Tröger, Chem. Ber. **24** (1891) 479; D.T. Gibson, C.J. Miller, S. Smiles, J. Chem. Soc. (London) **1925**, 1823.
- 210) K.B. Sharpless, R.C. Michaelson, J. Am. Chem. Soc. **95** (1973) 6136; S. Tanaka, H. Yamamoto, H. Nozaki, K.B. Sharpless, R.C. Michaelson, J.D. Cutting, J. Am. Chem. Soc. **96** (1974) 5254.
- 211) A.T. Nielsen, W.J. Houlihan, Org. React. **16** (1968) 1-444 und dort zitierte Literatur; H. Staudinger, Helv. Chim. Acta **4** (1921) 3; H. Fischer, H. Höfelmann, Liebigs Ann. Chem. **533** (1938) 221; F.G. Klein, I.I. Banchemo, Ind. Eng. Chem. **48** (1956) 1278.
- 212) J. Bougault, Bull. Soc. Chim. Fr. Serie 4 **21** (1917) 172, 246; J. Bougault, C. R. Acad. Sci. **163** (1916) 363, 481.
- 213) R. Stoermer, H. Kirchner, Chem. Ber. **53** (1920) 1289, 1296.
- 214) G. Rosini, J. Org. Chem. **39** (1974) 3504.
- 215) C.M. Wong, J. Org. Chem. **39** (1974) 3453.
- 216) D.H.R. Barton, R.E. O'Brien, S. Sternhell, J. Chem. Soc. **1962**, 470.
- 217) D.H.R. Barton, G. Bashirades, J.L. Fourrey, Tetrahedron Lett. **24** (1983) 1605.
- 218) W.Bunge in Methoden der organischen Chemie, (Houben-Weyl-Müller, Ed.), 4.Aufl. Bd.I/2, S.765, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1959.
- 219) A.Weissberger, E.S.Proskauer in Techniques of Chemistry Bd.7: Organic Solvents, Interscience Publishers, Inc., New York 1955.
- 220) R. Anderson, Chem. Ind. **1984**, 205.
- 221) W.H. Perkin, jun., R.A.B. Tapeley, J. Chem. Soc. **125** (1924) 2430.
- 222) M. Dittrich, V. Meyer, Liebigs Ann. Chem. **264** (1891) 138.
- 223) A. Klages, Chem. Ber. **35** (1902) 2245.
- 224) N.L. Drake, J. Bronitsky, J. Am. Chem. Soc. **52** (1930) 3718.
- 225) A. Klages, Chem. Ber. **37** (1904) 927.
- 226) G. Baddeley, J. Chem. Soc. **1949** Suppl. 99.
- 227) H. Stobbe, Liebigs Ann. Chem. **380** (1911) 93, 95.
- 228) Ch. Merrit, jr., Ch.E. Braun, Org. Synth. Coll. Vol. IV, S.8 (1963).
- 229) Chem. Zentralblatt 1930, I, 3486; Org. Synth. Coll. Vol. IV, S.8 (1963).
- 230) H.T. Clarke, R.R. Read, Org. Synth. Coll. Vol. I, 2. Aufl. S. 514, Wiley & Sons, New York 1947.

- 231) R.C. Fuson, S.L. Scott, E.C. Horning, C.H. MacKeever, J. Am. Chem. Soc. **62** (1940) 2091.
- 232) H.J. Barber J. Chem. Soc. **1943**, 79.
- 233) K.W.F. Kohlrausch, A. Pongratz, Monatsh. Chem. **64** (1934) 361, 372.
- 234) J.W. Gorrod, M. Christan, Adv. Exp. Med. Biol. **136B** (1982) 1133; J.W. Gorrod, M. Christan, Xenobiotica **16** (1986) 575.
- 235) K. v.Auwers, Chem. Ber. **45** (1912) 2799.
- 236) M.A. Collet, Bull. Soc. Chim. Fr. Ser. 3 **17** (1897) 506, 510.
- 237) R.G. Nelb II., J.K. Stille, J. Am. Chem. Soc. **98** (1976) 2834.
- 238) V. Quang, Ann.Chim. Ser.13 **7** (1962) 785.
- 239) G. Wohlleben, Angew. Chem. **68** (1956) 752.
- 240) Organikum, 15. Aufl., S.792, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977.
- 241) E. May, E. Mosettig, J. Am. Chem. Soc. **70** (1948) 686.
- 242) L. Bonsignore, A.M. Fadda, G. Loy, A. Maccioni, G. Podda, J. Heterocycl. Chem. **20** (1983) 702.
- 243) N.S. Bhacca, L.F. Johnson, J.N. Shoolery, NMR-Spectra Catalog, Varian Associates, Palo Alto, Calif. 1962.
- 244) CRC-Handbook of Tables of Organic Compound Identification, 3rd Ed., The Chemical Rubber Company, Cleveland, Ohio 1967.
- 245) H.J. Schneider G. Becker, W. Freitag, V. Hoppen, J. Chem. Res. **1979**, 14, M 421; Org. Magn. Res. **16** (1981) 133.
- 246) K. Ziegler, F. Häffner, H. Grimm, Liebigs Ann. Chem. **528** (1937) 107.
- 247) Zitat 129), dort S. 139.
- 248) S.C. Srinivasan, D.R. Wiles, J. Chem. Educ. (1971) 348.
- 249) J.F. McGarrity, C.A. Ogle, J. Am. Chem. Soc. **107** (1985) 1805.
- 250) Zitat 19a), dort S.97.
- 251) C.S. Marvel, J.H. Saunders, C.G. Overberger, J. Am. Chem. Soc. **68** (1946) 1085.
- 252) E.E. Blaise, A. Courtot, Bull. Soc. Chim. Fr. Ser. 3 **35** (1906) 589, 597.
- 253) R.H. Pickard, J. Kenyon, J. Chem. Soc. **105** (1914) 1126.
- 254) D.L. Turner, J. Am. Chem. Soc. **76** (1954) 5175.
- 255) D.F. Church, G.J. Gleicher, J. Org. Chem. **41** (1976) 2327.

- 256) S. Akiyama, K. Nakasuji, M. Nakagawa, Bull. Chem. Soc. Jpn. **44** (1971) 2231.
- 257) Zitat 19a), dort S.116.
- 258) S. Alexander, J. Chem. Phys. **28** (1958) 358.
- 259) F. Baum, Chem. Ber. **28** (1895) 3207, 3209.
- 260) E. Bouveault, C.R. Acad. Sci. **124** (1897) 158.
- 261) D.E. Pearson, F. Greer, J. Am. Chem. Soc. **77** (1955) 1294; J.C. Charlton, E.D. Hughes, J. Chem. Soc. **1954**, 2939, 2941.
- 262) P. Gramaticakis, C.R. Acad. Sci. Ser. C **264** (1967) 2067.
- 263) M.F. Ansell, J.W. Hancock, W.J. Hickinbottom, J. Chem. Soc. **1956**, 911.
- 264) Zitat 57), dort S.484.
- 265) H. Stobbe, Liebigs Ann. Chem. **308** (1900) 124.
- 266) R. Sorge, Chem. Ber. **35** (1902) 1074.

Lebenslauf

Name: Ulrich Freiherr von Roman

Geburtsdatum: 16.3.1955

Geburtsort: Dachau

Staatsangehörigkeit: deutsch

Familienstand: verheiratet, ein Kind

Anschrift: Ratzelstraße 27, 8000 München 50

Eltern: Hans-Joachim Freiherr von Roman
Ingeburg Maria Freifrau von Roman, geb. Kosch

Schulbildung: 1961 - 1966 Besuch der Volksschule in Dachau-Süd
1966 - 1975 Besuch des mathematisch-naturwissenschaftlichen Josef-Effner-Gymnasiums in Dachau
Juni 1975 Abschluß mit dem Zeugnis der allgemeinen Hochschulreife

Wehrdienst: 1.7.1975 - 30.9.1976 Wehrdienst als Sanitäter in Roth, Würzburg, Amberg und Erding

Studium: Nov. 1976 Beginn des Chemiestudiums an der Ludwig-Maximilians-Universität München
Mai 1979 Diplomvorprüfung
Juli 1981 mündliche Diplomhauptprüfung
November 1981 - November 1982 Anfertigung der Diplomarbeit unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Rudolf Knorr
Januar 1983 - Januar 1988 Promotion unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. R.Knorr

Assistententätigkeit: 1.1.1982 - 15.12.1982 studentische Hilfskraft
16.12.1982 - 15.12.1986 vollbeschäftigte wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Organische Chemie der Universität München im chemischen Praktikum für Mediziner, im organisch-chemischen Grundpraktikum I und II und im organisch-chemischen Fortgeschrittenen-Praktikum

